

N° d'ordre

18

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

J. BRODSCHI

Ingénieur-Chimiste E. C. B.

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'Etude du Cracking de la Colophane

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juillet 1938 devant la Commission d'examen :

Président..... MM. TRUCHET, professeur.

Examineurs... { QUELET, professeur.
BRUS, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

6 — Rue Sainte-Eugénie — 6

1938

N° d'ordre

18

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

J. BRODSCHI

Ingénieur-Chimiste E. C. B.

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'Etude du Cracking de la Colophane

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le Juillet 1938 devant la Commission d'examen :

Président..... MM. TRUCHET, professeur.

Examineurs... { QUELET, professeur.
 BRUS, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

6 — Rue Sainte-Eugénie — 6

1938

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen..... CHAINE..... Anatomie compar. et Embryogénie.
Doyens honoraires. { PADÉ..... Recteur hon. de l'Académie d'Aix.
PICART.
DUPONT Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Professeurs honoraires. { BÉNARD.
BOUNHIOL.
DAURE..... Recteur de l'Académie de Caen.
DEVAUX.
DUPONT.
GUINCHANT.
PICART.
RICHARD.

Professeurs. { CHAINE... Anatomie compar. et Embryogénie.
TROUSSET.. Mécanique rationnelle.
MERCIER.. Physique générale.
FEYTAUD... Zoologie et Physiologie animale.
DAGUIN... Géologie et Minéralogie.
DANGEARD.. Botanique.
GENEVOIS.. Physiologie végétale et Chimie biologique.
MILLOUX... Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
TRUCHET... Chimie organique.
QUELET... Chimie minér. et Chimie physique.
BRUS..... Chimie
BRELOT... Mathématiques générales.
AVAL..... Zoologie.
N..... Physique expérimentale.

Maîtres de conférences honoraires. { MANVILLE.
ARRIVAUT.

Maîtres de conférences. { GLANGEAUD Minéralogie.
ROUSSET... Physique.
DUFRENOY.. Botanique.

Maître de conférences adjoint. { DE PUYMALY

Secrétaire.. ARTIGUELONG.



A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MES ANCIENS PROFESSEURS

de l'École de Chimie et de la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur Georges BRUS

**Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut du Pin**

Hommage de ma vive reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548612_0051

PREMIÈRE THÈSE

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CRACKING
DE LA COLOPHANE**

INTRODUCTION

Les procédés de cracking ont actuellement une très grande importance pour l'obtention des combustibles liquides, et principalement des carburants pour moteurs d'automobiles et d'aviation.

Utilisé tout d'abord dans l'industrie pétrolière, le cracking a été appliqué à la production d'hydrocarbures à partir de matières organiques diverses : huiles de schistes bitumineux, goudrons, déchets de caoutchouc, huiles végétales et graines oléagineuses, etc... (1).

Les produits résineux, essence de térébenthine et colophane, ont fait également l'objet de quelques essais de cracking.

Sur les conseils de M. le Professeur Georges BRUS, nous avons étudié dans les Laboratoires de l'Institut du Pin, le cracking des colophanes et des huiles de résine en hydrocarbures, une étude approfondie

(1) Voir Ch. BERTHELOT : *Carburants de synthèse et de remplacement* (1936) et *Technique et économie nouvelles des carburants de synthèse*, Dunod, éd. (1937).

Pour le cracking des huiles végétales et des graines oléagineuses, voir également :

A. MAILHE. *Ann. de Ch.* 1922, t. 17, p. 304 (cracking des huiles végétales et animales à 600°, sur des catalyseurs mixtes, déshydrogénants et déshydratants).

G. GALLO et R. CORELLI. *C.* 1924, t. 95, I, p. 203.

G. HÉON. La distillation des oléagineux, *Revue des Carburants français*, 1938, n° 3, p. 134, et

Ch. AB-DER-HALDEN, id. p. 143. (*Communications faites au Congrès des Combustibles et Lubrifiants Nationaux, Paris*, 19 octobre 1937).

des produits formés dans cette transformation n'ayant pas été faite.

Le cracking des produits résineux ne semble pas présenter d'intérêt dans des conditions économiques normales, à cause du prix de ces produits; par contre, en temps de guerre, il peut permettre d'obtenir un *appoint* de carburants ou de benzols.

Nous n'avons utilisé dans nos recherches qu'un seul procédé de cracking : l'action de la chaleur sur des vapeurs de colophane, à la pression ordinaire et en présence de divers catalyseurs. Nous nous sommes surtout attaché à l'analyse des produits obtenus et à l'étude de la variation de leur composition avec les divers facteurs de la réaction, en vue d'essayer de préciser le mécanisme du cracking de la colophane.

Notre travail est divisé en cinq parties :

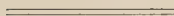
— La première partie contient la bibliographie relative au cracking des produits résineux, un exposé des principes généraux du cracking et quelques indications sur la composition des colophanes.

— Pour analyser les produits que nous avons obtenus par cracking des colophanes et des huiles de résine, nous avons été conduit à étudier d'une façon approfondie les diverses méthodes d'analyse des mélanges d'hydrocarbures. Cette étude et les modifications que nous avons été amené à apporter à certaines méthodes, sont exposées dans la deuxième partie.

— La troisième et la quatrième parties sont consacrées à l'exposé des résultats que nous avons obtenus par cracking de la colophane et des huiles de résine à diverses températures et en présence de divers catalyseurs.

Les conclusions constituent la cinquième partie.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici à M. le Professeur Georges BRUS, Directeur de l'Institut du Pin, notre reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'il a bien voulu nous donner au cours de notre travail.



PREMIERE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

On trouve dans la littérature plusieurs essais de cracking des produits résineux. Sans parler de la distillation de la colophane, qui est elle-même une sorte de cracking, en ce sens qu'elle comporte une destruction partielle des molécules d'acides résiniques à une température relativement basse (350° environ) avec formation de gaz de résine, d'essence vive et d'huiles de résine, — et la transformation presque intégrale de la colophane en gaz de résine, transformation qui a fait autrefois l'objet d'essais industriels (1), quelques études sur le cracking de l'essence de térébenthine, de la colophane et des huiles de résines, ont été publiées.

Marcelin BERTHELOT (2) a dirigé des vapeurs

(1) Pour les produits obtenus dans la distillation des colophanes : gaz de résine, essence vive et huiles de résine, voir M. VÈZES et G. DUPONT, *Résines et Térébenthines*, p. 461, Encyclopédie Baillière, 1924.

(2) M. BERTHELOT, *Ann. Ch. et Phys.* (3) 1853, t. 39, p. 5;
(4) 1865, t. 16, p. 165.

d'essence de térébenthine à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge sombre et obtenu un liquide dans lequel il a identifié le benzène, le toluène, le xylène, le cumène et le cymène.

SCHULZ (3) a fait passer des vapeurs d'essence de térébenthine rectifiée (158°-161°) dans un tube en fer porté au rouge sombre et obtenu des gaz, un liquide goudronneux et un dépôt de charbon. Le liquide, soumis à plusieurs distillations fractionnées, a fourni du benzène, du toluène, du xylène et, dans les fractions passant à température élevée, du naphthalène, de l'anthracène, du méthylanthracène et du phénanthrène.

TILDEN (4) a fait également passer de l'essence de térébenthine dans un tube en fer chauffé au rouge sombre et obtenu toute une série de produits : des gaz, des hydrocarbures volatils : pentènes, hexènes, heptènes, benzène, toluène, méta-xylène, cymène et « terpylène ». Par action d'une température plus élevée, les hydrocarbures non-saturés (pentène, hexène, heptène) disparaissaient et il ne restait plus que des hydrocarbures aromatiques.

P. SABATIER, A. MAILHE et G. GAUDION (5) ont fait passer des vapeurs de pinène dans un tube en verre contenant, comme catalyseur, un métal réduit : Cu, Ni, CO ou Fe. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec le Cu à 500°-600°.

Le liquide obtenu représentait 80 % du poids du pinène traité; 71 % par rapport au pinène distillaient avant 185° et environ 10 % après cette tem-

(3) SCHULZ, *Ber.* 1877, t. 10 (1), p. 114.

(4) TILDEN, *Ann. Ch. et Phys.*, (6) 1885, t. 5, p. 120.

(5) P. SABATIER, A. MAILHE et G. GAUDION, *C. R.*, 1919, t. 168, p. 926.

pérature. Les produits légers étaient constitués par des aromatiques : benzène, toluène, métaxylène, cumène, cymène, méthyl-éthyl-benzène; des terpènes; des éthyléniques et des di-éthyléniques (isoprène).

A. MAILHE (6) a craqué l'essence de térébenthine sur un catalyseur constitué par du charbon actif, aux températures de 500° et 600°. Il a obtenu des gaz et un liquide. Les gaz étaient riches en éthyléniques (44,9 %) et en homologues supérieurs du méthane (38,6 %). Le liquide représentait 73 % de l'essence craquée et donnait à la distillation 58 % jusqu'à 185° et 15 % au-dessus de cette température. La partie légère était constituée, en grande partie, d'hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, m-xylène, m-méthyléthyl-benzène, m-cymène, à côté de faibles quantités d'éthyléniques et de diéthyléniques (7).

W. STEINKOPF et M. FREUND (8) ont craqué l'essence de térébenthine en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur (9). L'essence de térébenthine française (éb.=152-167°) était additionnée à 0°, de chlorure d'aluminium, puis portée à l'ébullition tant qu'il se produisait un dégagement gazeux. Le produit liquide obtenu donnait, à la distillation, des fractions passant entre 20° et 249°.

Nous ne rappelons pas, dans cette bibliographie,

(6) A. MAILHE, *Journal des Usines à gaz*, numéro du 20 janvier 1929.

(7) Pendant la guerre, ce savant a en outre effectué des essais semi-industriels de préparation d'hydrocarbures benzéniques destinés à la nitration par pyrolyse de l'essence de térébenthine sur du cuivre divisé, à 600°.

(8) W. STEINKOPF et M. FREUND, *Ber.* 1914, t. 47, p. 411-420.

(9) STRATFORD : Sur l'action de Cl_2Al sur les hydrocarbures hexahydroaromatiques et aliphatiques saturés. *Ann. off. Nat. Comb. Liq.* 1929, p. 83.

les travaux sur la déshydrogénation du pinène en cymène (10).

Les travaux suivants se rapportent au cracking des colophanes et des huiles de résine.

T. TSUKAMOTO (11) a soumis la colophane à la distillation sèche en présence de charbon actif ou de terre à foulon. Il obtint surtout des produits huileux, contenant de l'anthracène, du phénantrène et du rétène, et des gaz riches en hydrogène, méthane et propylène.

Différents brevets ont été pris à propos de la transformation des produits résineux en hydrocarbures, nous ne citons les résultats qu'ils revendiquent qu'à titre d'information.

J.-M.-A. CHEVALIER, P. BOURCET et H. REGNAULT (B. F. n° 552.038, du 16 janvier 1923) transforment la colophane, par distillation en présence d'un triacide, en 48 % d'hydrocarbures légers pouvant être utilisés comme carburants ou comme succédanés de l'essence de térébenthine, et en 45 % d'huile.

Dans le brevet américain 1.902.073 du 21 mars 1933, de C.W. NEWBERY, la colophane ou toute autre matière résineuse est d'abord vaporisée dans une cornue et les vapeurs sont dirigées ensuite dans un faisceau tubulaire chauffé à 500°-600°, ou sur une masse catalytique (Al métallique). On obtient ainsi des liquides légers, passant entre 27°-190° dans le premier cas, et entre 50°-250° dans le deuxième cas, pouvant servir comme carburants ou comme solvants.

Le brevet français n° 799.439 du 4 avril 1936 de

(10) Voir à ce sujet : M. E. RAYMOND, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1934, t. 1, p. 1470.

(11) T. TSUKAMOTO, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1928, t. 48, p. 170; *C.*, 1929, t. 100-I, p. 1101.

H. LAVOISIER (Invention D. Gardner) décrit un "procédé d'aromatisation de la gemme et de ses composants" « consistant à transformer les produits résineux : gemme, colophane, essence de térébenthine, en hydrocarbures, pour la majeure partie aromatiques, par distillation en présence de corps capables d'en réaliser la désoxygénation et la déshydrogénation, soit simultanément, tel qu'un siliciure ou qu'un carbure métallique, en particulier ceux de calcium, soit successivement, tels que d'abord la chaux ou la baryte (désoxygénation), puis l'acide sulfurique concentré (déshydrogénation) incorporé dans une substance inerte telle que la pierre ponce, le Kieselgühr, l'amiante et autres ».

Dans le brevet français n° 618.740 du 10 juillet 1926, H.-G. HJERPSTED décrit un procédé de transformation de la résine en liquides légers, consistant à distiller les sels de chaux de la colophane et à hydrogéner sous pression et en présence d'un catalyseur (Ni, Pt) les produits cétoniques obtenus à la distillation. Par fractionnement du produit d'hydrogénation, on obtient une fraction à bas point d'ébullition pouvant servir comme carburant et une fraction à point d'ébullition plus élevé pouvant servir comme diluant dans la fabrication des laques.

Le brevet américain U. S. P. n° 1.783.230 du 2 décembre 1930, de G. EGLOFF et Harry-P. BENNER, décrit un procédé de cracking de la colophane en présence de 10 % d'eau. L'opération s'effectue dans une chambre métallique, sous pression et à une température de 490° C, maintenue pendant quelques heures. On obtient ainsi un liquide qui commence à bouillir vers 47° C, dont 90 % passent

avant 370° et possédant des propriétés siccatives (12).

En ce qui concerne le cracking des huiles de résine, nous n'avons trouvé que le travail de G. KRAMER et A. SPILKER (13). Ces auteurs ont craqué une huile de résine distillant entre 330° et 355°, à une température de 450° et sous une pression de 25 kgs. Ils ont obtenu environ 16 % du poids de l'huile sous forme de gaz, constitués essentiellement par du méthane et un peu d'éthyléniques; 28 % de coke; 20 % d'une essence distillant entre 80° et 240°, et ayant une composition un peu analogue à celle de l'essence vive passant avant les huiles de résine dans la distillation des colophanes (mélange d'hydrocarbures contenant surtout des cyclènes et des aromatiques), enfin 10 % d'un distillat se solidifiant à la température ordinaire et constitué par du phénanthrène et du méthylphénanthrène.

(12) En plus des brevets cités dans le texte, signalons une demande de brevet allemand de l'I. G. Farbenindustrie A. G. sur la « Transformation des résines en hydrocarbures ». I. 27.937, 22 avril 1926. - Référé dans *Chimie et Industrie*, Déc. 1935, p. 1462.

(13) G. KRAMER et A. SPILKER, *Ber*, 1900, t. 33, p. 2267.

CHAPITRE II

PRINCIPES GENERAUX DU CRACKING

Le « Cracking », terme emprunté à l'industrie pétrolifère, désigne la scission d'une molécule organique en molécules plus simples. Ce dédoublement se produit sous l'action d'une température élevée, le plus souvent sous pression, en présence ou non de catalyseurs, parfois aussi en atmosphère d'hydrogène ou avec injection de vapeur d'eau.

On peut considérer les réactions pyrogénées de M. BERTHELOT (14) comme les premières expériences sur le cracking des hydrocarbures. L'illustre chimiste montra (15) que sous l'effet de la chaleur, deux réactions à allure contraire se produisent : d'une part, il y a scission de la substance en molécules plus légères avec départ d'hydrogène; d'autre part, il se produit des condensations avec élimination d'H et formation de polymères de plus en plus riches en C, jusqu'à ce qu'on arrive au stade final : charbon.

THORPE et YOUNG (16) observèrent pour la première fois en 1871, que la paraffine distillée sous pression, donne un mélange d'hydrocarbures plus légers, ressemblant aux essences de pétrole.

(14) M. BERTHELOT, *Ann. Ch. Phys.* (4) 1866, t. 9, p. 445.

(15) *Loc. cit.*, p. 469.

(16) THORPE et YOUNG, *J. Chem. Soc.* 1871, t. 9 (24), p. 342.

F. HABER (17) a montré que sous l'action de la chaleur, les hydrocarbures paraffiniques se scindent en deux tronçons inégaux, avec migration d'H du tronçon le plus long vers le tronçon le plus court. On obtient ainsi un éthylénique à longue chaîne et un carbure saturé à chaîne plus courte (réaction primaire).

On a reconnu ensuite que la scission de la molécule commence à une certaine température (« seuil de cracking ») et que cette température et les produits de la réaction dépendent de la nature chimique du corps. Les hydrocarbures des différentes séries ont des stabilités différentes vis-à-vis de la chaleur et dans une même série homologue, le seuil de cracking est d'autant plus bas que le poids moléculaire de la substance est plus élevé.

Les produits issus de la réaction primaire du cracking sont à leur tour le siège de réactions secondaires qui compliquent le phénomène. Il faut donc distinguer ces deux catégories de réactions : réaction primaire et réactions secondaires. En travaillant à une température aussi basse que possible (au seuil du craquage), on évite ces dernières.

Les réactions de cracking ont fait l'objet, ces dernières années, de très nombreuses études (18).

(17) F. HABER, *Ber.*, 1896, t. 29, p. 2691.

(18) Ouvrages consultés, traitant le Cracking :

E. AUDIBERT : Les carburants, Gauthier-Villars, 1936, et en outre, la série d'articles publiés par cet auteur dans *Ann. Off. Nat. Combust. Liq.* 1933.

Ch. BERTHELOT : Carburants de synthèse et de remplacement, Paris Dunod, 1936.

Ch. BERTHELOT : Technique et économie nouvelles des carburants de synthèse, Paris, Dunod, 1937.

R. FUSSTEIG : Theorie und Technik des Crackens, Allgem. Ind. Verlag, G. M. B. H., Berlin, 1935.

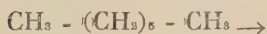
A. SACHNENEN and D. TILITSCHETEV : Chemistry and Technology of cracking. The Chemical Catalog. Co. Inc. New-York.

Cette question, très vaste, est en dehors du présent travail. Nous allons en rappeler seulement les points fondamentaux.

On peut schématiser comme suit les réactions primaires de différentes séries d'hydrocarbures :

1. Réaction primaire des hydrocarbures acycliques saturés.

Dans une chaîne hydrocarbonée ouverte, la scission peut se faire à n'importe quel endroit de la chaîne, entre deux atomes de C ou entre C et H. Mais HABER (19) a montré que dans la série paraffinique, la liaison C-H est plus solide que la liaison C-C, la vitesse de scission de la première est beaucoup plus faible que celle de la seconde. La réaction primaire de ces hydrocarbures ne comporte pas de formation hydrogène, mais une scission dans leur chaîne carbonée, avec formation de deux molécules plus petites. Ainsi, une molécule paraffinique donne naissance à deux molécules, une saturée, l'autre éthylénique :



L'endroit dans la chaîne où se fait la coupure et l'emplacement de la double liaison sont déterminés par la température et la pression. Une température assez basse favorise une scission vers le milieu de la chaîne et la double liaison se forme sur le tronçon le plus petit. Une élévation de température déplace la rupture vers l'extrémité de la chaîne, en donnant une longue chaîne oléfinique et une petite molécule saturée. De petites quantités d'hy-

(19) *Loc. Cit.*

drogène prennent également naissance à haute température.

La pression favorise une scission plus symétrique, avec formation de la double liaison sur le tronçon le plus court.

Une élévation de température a donc pour conséquence la formation, d'une part, d'hydrocarbures gazeux, et, d'autre part, d'hydrocarbures lourds non-saturés. Ces derniers ont tendance, soit à se polymériser, soit à se dédoubler en C_2H_2 et hydrocarbure saturé.



L'acétylène C_2H_2 subit à son tour une série de réactions, qui conduisent, soit à des hydrocarbures aromatiques, soit à du charbon.

Ainsi, à haute température, on obtient beaucoup de gaz (surtout du CH_4), du coke et des hydrocarbures aromatiques.

La durée de chauffe a également une grande importance. Plus le contact est prolongé, plus les réactions secondaires se poursuivent, en donnant un produit de plus en plus craqué. Les proportions de gaz et de charbon, produits extrêmes, augmentent. On peut dire que l'augmentation de la durée de chauffe correspondant à un débit plus faible des produits dans les appareils de cracking, équivaut, dans une certaine mesure, à une élévation de la température.

Les catalyseurs peuvent parfois abaisser la température de craquage et également orienter les réactions.

2. Réaction primaire des hydrocarbures acycliques non-saturés.

La double liaison et la triple liaison sont plus résistantes vis-à-vis de la chaleur que la liaison simple C-C, et leur présence dans une molécule renforce également les liaisons simples voisines. Ainsi, on a constaté que l'hexadécène exige une température de craquage supérieure à celle de l'hexadécane.

En outre, les hydrocarbures non-saturés peuvent donner, sans cracking, des réactions de polymérisation.

A ces particularités près, la réaction primaire du cracking des hydrocarbures acycliques non-saturés est analogue à celle du cracking des hydrocarbures saturés.

3. Réaction primaire des hydrocarbures cyclaniques.

Les hydrocarbures à chaîne fermée ont une plus grande résistance vis-à-vis de la chaleur que les hydrocarbures à chaîne ouverte. Dans un hydrocarbure cyclique possédant une chaîne latérale, c'est donc cette chaîne qui subira le plus facilement l'action de la chaleur. Le craquage de la chaîne latérale se fait alors suivant les mêmes lois que celui des hydrocarbures acycliques.

En ce qui concerne la réaction primaire du noyau cyclique, son allure dépend de la nature de ce noyau.

Les cycles en C_6 et en C_4 s'ouvrent en donnant naissance à des oléfines ayant le même nombre d'atomes de carbone.

Le cycle en C_6 est le plus stable de la série et demande une température bien supérieure pour subir la même réaction (20).

Le cycle en C_6 subit une déshydrogénation : les cyclohexaniques se transforment ainsi en carbures aromatiques.

Les composés dont le cycle a plus de six atomes de C s'isomérisent, sous l'action de la chaleur, en homologues supérieurs du cyclohexane, et subissent la réaction de cracking de celui-ci.

4. Réaction primaire des hydrocarbures aromatiques.

Le noyau benzénique présente encore une plus grande résistance à la chaleur. Un hydrocarbure aromatique subit donc premièrement le craquage de ses chaînes latérales et d'autant plus facilement que ces chaînes sont plus longues et plus nombreuses.

Le noyau benzénique lui-même ne s'ouvre pas, mais il perd un H, et le radical non-saturé restant donne divers produits de condensation. Ainsi BERTHELOT (21), en faisant passer du benzène dans un tube en porcelaine chauffé au rouge vif, a observé la formation d'hydrogène et de divers hydrocarbures solides : diphényle, chrysène, benzérythrène



SCHMIDT et SHULZ (22) ont identifié, dans les produits de craquage du benzène, les corps suivants :

(20) *Ber.*, 1881, t. 14, p. 3124.

(21) M. BERTHELOT, *Ann. Ch. et Phys.*, (4), 1866, t. 9, p. 445.

(22) SCHMIDT et SCHULZ, *Ind. Eng. Chem.*, 1917, t. 9.

diphényle, p. et m-diphényl-benzène, triphénylène, etc...

L'action prolongée de la chaleur sur les hydrocarbures aromatiques provoque donc une élimination progressive d'hydrogène avec formation de produits fortement condensés et de charbon.

5. Cracking des hydrocarbures polycycliques.

Nous avons étudié plus spécialement les travaux effectués sur le cracking de quelques hydrocarbures polycycliques, en particulier du naphthalène et de l'anthracène, afin de comparer leurs résultats à ceux que nous avons obtenus par cracking de la colophane, dont les principaux constituants possèdent la structure polycyclique du phénanthrène.

Le naphthalène commence à se craquer sous 50 kg./cm², à 475° à peine et après une durée de chauffe de 4 heures environ en se transformant en majeure partie en di-naphtyle (23).

Donc, autant par sa grande résistance que par son mode de réaction, le noyau naphthalénique se comporte comme le noyau benzénique.

Le cracking des hydrures de naphthalène a été étudié par D.-T. JONES (24) en faisant passer le 1-4 dihydronaphtalène et le 1-2-3-4- tétrahydronaphtalène dans un tube rempli de porcelaine. Le premier a donné du naphthalène dès 390°-420° et des gaz contenant H₂ : 85 % et CH₄ : 15 %, avec des traces d'éthyléniques. Le tétrahydronaphtalène a donné à 500°-530° également du naphthalène et des gaz contenant, à côté de 80 % d'H₂ et de 9 % de CH₄, des proportions notables d'éthyléniques : 4 % d'éthylène et 6,8 % d'éthyléniques supérieurs.

(23) SACHANEN et TILITSCHYEYEW, *Ber.*, 1929, t. 62 III, p. 658.

(24) D. T. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 1582-88.

IPATIEFF (25) a montré que la tétraline, ou tétra-hydro-naphtalène, est moins stable que le naphtalène. Elle commence à se décomposer à 425° sous 35-40 kg./cm², après 3 heures de chauffe, en donnant des gaz, des carbures aromatiques (toluène, xylènes, méthyl-éthyl-benzènes, etc...), du naphtalène, des alcoyl-naphtalènes et du dinaphtyle.

Il y a donc :

1° Rupture du noyau hydrogéné, avec formation d'aromatiques;

2° Déshydrogénation, avec formation de naphtalène;

3° Condensation, avec formation d'alcoylnaphtalènes et de dinaphtyle.

D'après le même auteur, les catalyseurs exercent une action destructive sur le naphtalène, surtout en présence d'hydrogène; il y a simultanément hydrogénation et rupture de noyau, avec formation d'hydrocarbures aromatiques et cyclo-hexaniques.

PADOA et FABRIS (26) ont constaté qu'en présence de Ni comme catalyseur, à 300° et sous 3 atm., la tétraline donne du benzène et des hydrocarbures homologues, à côté de naphtalène et d'hydrogène, tandis que la décaline se décompose déjà à 250° et sous 2 atmosphères.

A. SUNDGRÉN (27), étudiant le cracking de la tétraline et de la décaline, y distingue deux réactions: déshydrogénation et craquage. Il constate que la tétraline commence à se décomposer vers 580°, sous 30 atmosphères, en donnant du naphtalène et un

(25) IPATIEFF, *C.* 1911, I, 220; *Ber.*, 1925, t. 58, I, p. 1-3.

(26) PADOA et FABRIS, *C.* 1908, t. I., p. 1395.

(27) A. SUNDGRÉN, *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.* 1930, p. 35.

peu d'hydrocarbures plus légers provenant du craquage et constitués essentiellement d'aromatiques. Les gaz contiennent H_2 et CH_4 . Une forte pression d' H_2 favorise le craquage.

D'après l'auteur, la décaline commence à se craquer à 550° et son craquage est encore favorisé par une pression d' H_2 . On obtient des gaz et un liquide contenant des hydrocarbures aromatiques et hydroaromatiques, de même qu'une faible quantité d'hydrocarbures à chaîne droite, provenant de l'ouverture des deux noyaux.

A. KLING et D. FLORENTIN (28) ont soumis au craquage hydrogénant le naphthalène et l'anthracène, en présence de divers catalyseurs, tels que les oxydes de molybdène et de nickel, le sulfure de molybdène, le chlorure d'aluminium. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec Cl_3Al qui, à 487° et sous 290 kgs/cm² transforme 46,5 % du naphthalène et 33 % de l'anthracène en hydrocarbures bouillant au-dessous de 180° et constitués en majeure partie d'aromatiques.

(28) A. KLING et D. FLORENTIN, *C. R.* 1931, t. 193, p. 1198.

CHAPITRE III

COMPOSITION DE LA COLOPHANE

La colophane que nous avons utilisée dans nos recherches provient de la *gemme de pin maritime*.

La gemme qui s'écoule d'incisions faites au tronc des pins se présente sous l'aspect d'une masse blanchâtre, pâteuse, composée principalement d'acides résiniques cristallisés, partiellement dissous dans des terpènes (pinène et nopinène) et contenant en outre un faible pourcentage de produits neutres, d'eau et d'impuretés solides (débris végétaux et poussières).

En général, dans l'industrie résinière, la gemme est d'abord purifiée en séparant l'eau et les impuretés solides par fusion suivie de décantation. La gemme purifiée ou *térébenthine* est alors traitée par un courant de vapeur d'eau, vers 165°, qui entraîne la partie volatile, l'*essence de térébenthine*, et laisse un résidu fixe, la *colophane*, qui se présente sous forme d'une masse transparente, vitreuse, de couleur plus ou moins foncée.

La valeur marchande d'une colophane, qui dépend de sa couleur, est définie par son *grade*, correspondant à un numéro d'une échelle colorimétrique. Les colophanes les plus claires, « extra-pâles », correspondent aux grades 7 A, 5 A, 2 A, les colophanes ordinaires sont désignées par les let-

tres N, WG, WW, les colophanes plus foncées, appelées brais, par F, G, etc...

Au point de vue chimique, les colophanes sont constituées de 92 à 95 % d'un mélange d'acides résiniques isomères, de formule $C_{20}H_{30}O_2$ et par 5 à 8 % de produits neutres : résènes et produits d'oxydation. Ce sont les colophanes les plus claires qui ont l'indice d'acide le plus élevé; l'indice d'acide correspondant à la formule $C_{20}H_{30}-COOH=302$ étant égal à 185.

Nous avons utilisé des colophanes WG et WW d'indice d'acide voisin de 172 et contenant donc, environ 94 % d'acides résiniques.

Les acides de la colophane résultent de l'action de la chaleur sur les acides résiniques appelés acides initiaux ou encore acides térébenthiniques, constituant la partie solide de la gemme.

L'étude des acides résiniques initiaux et de leur isomérisation a fait l'objet de très nombreuses recherches qui ont été exposées de façon remarquable par G. DUPONT (29) dans une conférence sur « Les constituants acides des résines des conifères », faite en 1923, devant la Société Chimique de France.

Les travaux ultérieurs n'ont apporté que des précisions complémentaires; nous ne pouvons les rap-peler ici et renvoyons au livre de A. TSCHIRCH et E. STOCK : die Harze (30) et à la thèse de W. SANDERMANN (31).

(29) G. DUPONT : Les Constituants acides des résines de Conifères, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1209.

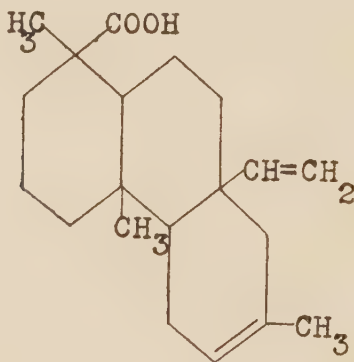
(30) A. TSCHIRCH et E. STOCK : die Harze, 3^e Ed. Berlin.

(31) W. SANDERMANN, *Diss.* Leipzig 1936.

Voir aussi : W. SANDERMANN : Contribution à l'analyse

Il résulte de ces recherches que le mélange d'acides initiaux formant la partie solide de la gemme du pin maritime est constitué : 1° par deux acides bien définis : l'acide *dextropimarique* F. 212°, $(\alpha)_D = +75.4$ (29) pour lequel RUZICKA (32) et ses collaborateurs ont proposé la formule I, et l'acide *lévopimarique* F. 150° (mal défini), $(\alpha)_D = -282.4$, (29) qui n'est pas, comme son nom semble l'indiquer, l'inverse optique du premier et dont la formule, encore discutée, ne différerait de celle de l'acide abiétique II que par la place des doubles liaisons conjuguées (31).

2° Par des *acides sapiniques* qui, d'après VESTERBERG (33) et DUPONT (29) se différencieraient des premiers par la solubilité beaucoup plus grande de leurs sels de Na dans l'eau, mais qui, peut-être, ne sont pas des espèces chimiques définies.



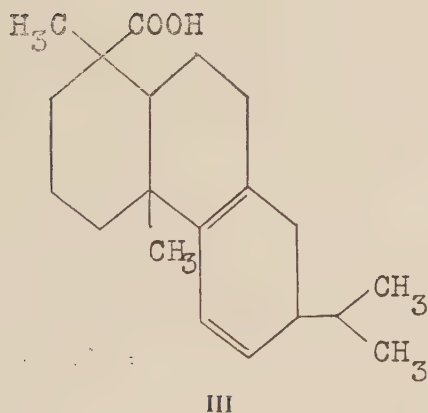
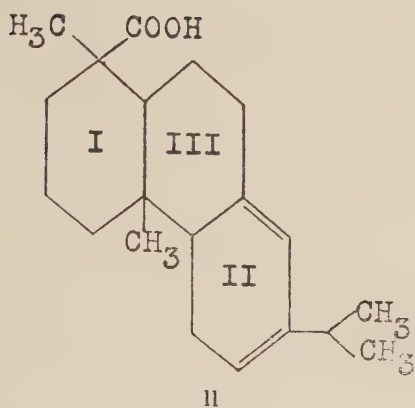
I

des résines et des huiles essentielles, *Bull. Inst. du Pin* (3) 1937, n° 31, p. 137.

et WIENHAUS : Les Résines des Conifères d'Allemagne, leurs constituants et leur transformation dans le traitement du bois. *Bull. Inst. du Pin* (3) 1937, n° 36, p. 248.

(32) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1932, t. 15, p. 1301.

(33) VESTERBERG : Acides résiniques des conifères. *Ber.* 1905, t. 38, p. 4125.



A l'exception de l'acide dextropimarique qui est stable, les autres acides initiaux ont la propriété commune de s'isomériser sous l'action de la chaleur, ainsi que sous celle des acides minéraux, en un même *acide abiétique*, F. 172-173, $(\alpha)_D = -109.5$ (29) auquel Ruzicka (34) et ses collaborateurs ont attribué la formule II.

Entre les acides initiaux et l'acide abiétique,

(34) Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 1933, t. 16, p. 169.

existent d'ailleurs des termes intermédiaires d'isomérisation, dont l'un, provenant de l'isomérisation de l'acide lévopimarique, a été appelé récemment *acide proabiétique* (35). F. 159-160°, $(\alpha)_D = +11^{\circ}5$ (acide pimarabiétique de Dupont).

Enfin, l'acide abiétique peut également s'isomériser sous l'influence d'une température élevée (250°) en *acides pyroabiétiques* qui paraissent être les derniers stades de l'isomérisation et auxquels A. GRETH (36) a attribué la formule III.

Pendant la distillation de la gemme du pin maritime, les acides initiaux s'isomérisent sous l'action de la chaleur, à l'exception toutefois de l'acide dextropimarique; mais cette isomérisation n'est que partielle et la proportion d'acide abiétique formé reste faible.

La colophane provenant de cette gemme sera donc constituée :

1° Par l'acide dextropimarique de la gemme, resté inaltéré;

2° Par de l'acide lévopimarique et par des acides sapiniques (?) ayant échappé à l'isomérisation;

3° Par de l'acide abiétique et par les acides résiniques se formant comme stades d'isomérisation intermédiaires (dont l'acide proabiétique) entre les acides primaires et l'acide abiétique.

Les proportions de ces acides sont évidemment variables suivant le temps de chauffe.

Tous ces acides sont isomorphes; c'est à leur mélange qu'est dû l'état vitreux de la colophane, que l'on peut définir avec G. DUPONT (29) comme

(35) K. KRAFT, *Ann.*, 1936, t. 524, p. 1.

(36) A. GRETH, *Z. Ang. Chem.*, 1934, t. 47, p. 827, et *Bull. Inst. du Pin* (3) 1935, n° 4-5, p. 86.

une « solution solide réciproque d'un certain nombre d'acides résiniques isomorphes ».

Au point de vue qui nous intéresse, il faut retenir que tous ces acides résiniques ont la même formule $C_{119}H_{29}CO_2H = 302$ à laquelle correspond 14,57 % de CO_2 et qu'ils ont tous un cycle hydrophénanthrénique.

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE CRITIQUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES MÉLANGES D'HYDROCARBURES

BUT DE CETTE ETUDE

L'analyse chimique d'une essence a pour but la détermination des différents hydrocarbures ou séries d'hydrocarbures qu'elle contient : hydrocarbures acycliques saturés, éthyléniques, diéniques (à doubles liaisons conjugués), aromatiques et cyclaniques.

Plusieurs méthodes ont été proposées dans ce but depuis que les combustibles liquides ont acquis une grande importance, mais il semble que, jusqu'à présent, on n'a pas trouvé une méthode qui soit générale et qui puisse s'appliquer, avec le même degré d'exactitude, dans tous les cas. La plupart des méthodes proposées ne sont exactes qu'entre certaines limites et pour des cas particuliers. Aussi, pour chaque cas, faut-il choisir une méthode d'analyse convenable. Il importe donc de connaître toutes les méthodes d'analyse et le domaine d'application de chacune d'elles, pour pouvoir les utiliser avec profit.

Comme on le verra plus loin, les produits obtenus par cracking de la colophane (surtout les produits liquides) ont une composition un peu particulière. Nous avons tout de suite rencontré des difficultés, en voulant leur appliquer les méthodes d'analyse proposées pour les essences de pétrole. Nous avons par conséquent été amené à étudier les diverses méthodes d'analyse des essences de pétrole et des essences de cracking, afin de composer une méthode applicable à l'analyse de notre essence.

Avant d'exposer les résultats obtenus par cracking de la colophane, nous passerons donc en revue les principales méthodes utilisées pour l'analyse des mélanges d'hydrocarbures gazeux et liquides et indiquerons les modifications que nous avons apportées à certaines.

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES GAZ

1. — Les gaz provenant du cracking de la colophane contiennent : CO_2 (provenant du groupement $-\text{COOH}$ des acides résiniques), CO , H_2 , des hydrocarbures éthyléniques, $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ et des hydrocarbures saturés $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$.

On dose CO_2 , les éthyléniques totaux et CO dans un appareil d'Orsat, par absorptions successives par une solution de HOK , par l'eau de brome et par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Dans le cas où un essai qualitatif aurait montré la présence d'hydrocarbures acétyléniques, on les doserait par absorption avec le réactif de LEBEAU et DAMIENS (voir p. 43), avant de traiter les gaz par l'eau de brome.

Dans le résidu après absorption par les réactifs ci-dessus, nous avons dosé l'hydrogène par combustion fractionnée sur OCu (1) dans un tube de KNORRE, chauffé dans un bain d'air à $295-300^\circ$. Dans ces conditions, l'hydrogène seul est brûlé (puisque CO est absorbé auparavant) et la contrac-

(1) Pour l'étude critique de cette méthode, proposée par JAEGER (*Journ. für Gasbeleucht.* 1898, n° 47, p. 764), voir la thèse de E. SCHERB (élève du Prof. Treadwell), Zurich, 1923.

La méthode de combustion fractionnée sur OCu est d'un usage industriel très courant. Moins précise que la méthode eudiométrique (voir BERTHELOT, *Traité pratique d'analyse des gaz*, 1906; E. HAUSER, *Bull. Soc. Chim.* (4). 1923, t. 33, p. 1194) elle est plus rapide et son approximation nous a paru suffisante pour nos expériences.

tion du volume donne directement son pourcentage. Au-dessus de 300° les hydrocarbures sont également brûlés; d'autre part, pour avoir une vitesse de combustion acceptable, il ne faut pas descendre au-dessous de 295°. Entre 295° et 300°, tout l'hydrogène (et CO éventuellement) est brûlé après 4 ou 5 passages sûr OCu à la vitesse de 1 cm³/seconde.

En enlevant le bain d'air et en portant le tube au rouge (vers 700°), on brûle ensuite les hydrocarbures saturés $C_n H_{2n} + 2$. La combustion de ces hydrocarbures sur OCu à 700° est assez lente, en particulier lorsque la teneur en CO₂ devient grande. Il faut donc absorber le CO₂ formé après 2 à 3 passages et repasser les gaz sur OCu jusqu'à combustion totale.

La vitesse de passage doit être de 1 cm³/sec.

Un tube rempli de OCu peut suffire pour une dizaine d'opérations. On le régénère par un courant d'oxygène (4 à 5 l.) à 700°.

Les tubes en quartz sont vite attaqués par OCu à 700°. Aussi, M.-S. MISCHONSKIY (2) a proposé une méthode perfectionnée, utilisant un tube en métal, chauffé électriquement.

Dans le cas des hydrocarbures, les variations de volume sont les suivantes :



1 vol. 1 vol.



1 vol. 2 vol.



1 vol. n vol.

CH₄ brûle sans changer de volume; une molé-

(2) M. S. MISCHONSKIY, 13^e Congrès de Chimie Industrielle, 1934, p. 258.

cule en C_2 donne un volume double de CO_2 , une molécule en C_3 un volume triple...; il y a proportionnalité entre le volume de CO_2 produit par la combustion et le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'hydrocarbure brûlé.

Dans le cas d'un mélange d'hydrocarbures à nombres d'atomes de carbone différents, le volume de CO_2 représente une moyenne qui dépend du nombre d'atomes de C et de la proportion de chacun des hydrocarbures.

L'augmentation de volume, après combustion sur OCu à 700° , peut servir pour évaluer la proportion d'homologues supérieurs du méthane. On peut convenir d'exprimer leur somme en éthane. Leur volume sera alors donné directement par l'augmentation de volume après combustion à 700° . Par différence, on aura la proportion du méthane CH_4 .

Il est évident que les valeurs ainsi obtenues pour CH_4 et pour « éthane » ne sont pas exactes lorsque les gaz contiennent également des hydrocarbures en C_6 ou en C_8 . Néanmoins, la valeur « éthane » ainsi obtenue permet de se rendre compte de la condensation du carbone dans les gaz.

Nous avons appliqué le même principe pour évaluer la condensation du C dans les hydrocarbures éthyléniques, absorbables par l'eau de brome.

Comme l'a indiqué BERTHELOT (4), nous avons opéré par absorption et combustion combinées, en faisant deux combustions successives, l'une sur 50 cm^3 du mélange d'hydrocarbures saturés et éthyléniques, l'autre sur le même volume des gaz,

(4) BERTHELOT, *loc. cit.*, p. 440 et 447.

après absorption par le brome. Voici un exemple :

50 cm³ du mélange initial donnent, après combustion à 700°, une augmentation de volume de 18,5 cm³.

D'autre part, 50 cm³ de ce gaz se réduisent à 45 cm³ après absorption par l'eau de brome, ils contiennent donc 5 cm³, soit 10 % d'éthyléniques.

Les 45 cm³ résiduels donnent, après combustion à 700°, une augmentation de volume de 11,2 cm³.

L'augmentation de volume correspondant à la combustion des 5 cm³ d'éthyléniques est donc de 18,5—11,2=7,3 cm³. Ces 5 cm³ d'éthyléniques donnent par conséquent 5+7,3=12,3 cm³ de CO₂.

5 cm³ d'un hydrocarbure C_n H_{2n} donnant par combustion 5n cm³ de CO₂, nous avons

5n = 12,3, d'où approximativement n=2,4, chiffre qui indique la condensation moyenne en C.

2. Poids spécifique des gaz.

Nous l'avons déterminé, pour le calcul des bilans, par la méthode de CHANCEL.

3. Sur l'analyse des mélanges d'hydrogène et de plusieurs hydrocarbures.

L'analyse précise de ces mélanges et l'isolement de leurs constituants a fait l'objet de plusieurs études.

P. LEBEAU et A. DAMIENS (5) condensent, à cet effet, le mélange gazeux à analyser à la température de l'air liquide. Par extraction à la trompe à mercure, on enlève H₂ et CH₄, dont les proportions respectives sont déterminées eudiométriquement.

(5) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 144.

L'éthane a une tension de vapeur négligeable à la température de l'air liquide. En faisant monter la température du liquide à -127° , on extrait avec la trompe à mercure un mélange binaire d'éthane et de propane, qu'on analyse eudiométriquement, et il reste un mélange de propane et de butane, qu'on analyse de même façon.

Une méthode se basant sur le même principe est celle de W.-J. PODBIELNIAK (6), qui a construit un appareil perfectionné permettant la séparation des différents constituants par distillation fractionnée des gaz liquéfiés dans l'air liquide.

Pour doser les différents hydrocarbures éthyléniques, on peut les faire absorber d'abord par SO_2H_2 à 95 % maintenu à 20°C. , qui absorbe les homologues supérieurs de l'éthylène, puis par SO_2H_2 à 66°Bé. additionné de 1 % d'anhydride vanadique ou de 6 % de sulfate d'uranyle (7), ou encore par le réactif à l'oxyde cuivreux (95 g. de SO_2H_2 à $66^{\circ}\text{Bé.}+5\text{ g. d'eau}+10\text{ g. de } \beta\text{-naphtol}+5\text{ g. de } \text{OCu}_2$) (8), qui absorbent l'éthylène.

Dernièrement, W.-J.-D. VAN-DYCK (9) a mis au point une méthode d'analyse des mélanges d'hydrocarbures gazeux, basée sur la solubilité différente des termes d'une même série homologue dans divers solvants, en particulier dans le toluène. Le toluène chargé de gaz dissous subit une rectification à une température un peu inférieure à son point d'ébullition, dans une colonne où il circule à

(6) W. J. PODBIELNIAK, *Ind. Eng. Chem Anal. Ed.*, 1931, vol. 3, p. 177; *Handbook Butane-Propane Gases*, second édition G. H. FINLEY, éditeur, Western Gas.

(7) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *loc. cit.* p. 557.

(8) LEBEAU et BEDEL, *C. R.* 1924, t. 179, p. 108.

(9) W. J. D. VAN-DYCK, *J. Inst. Pétroléum Technol.*, 1932, n° 101, p. 145; *Pyrex Documentation*, 1937, n° 52, p. 33.

contre-courant avec les gaz à analyser. Il sort finalement chargé uniquement du gaz le plus soluble, à un taux correspondant à la solubilité de ce gaz dans le toluène à la température donnée.

Lorsque tout le gaz le plus soluble a été éliminé, le toluène commence à extraire le gaz suivant, et ainsi de suite pour les autres gaz, par ordre de solubilité décroissante.

On note le volume de toluène écoulé et la diminution du volume des gaz dans l'appareil qui correspond au volume des gaz entraînés par le solvant et on porte ces valeurs sur un graphique.

On obtient ainsi une ligne brisée, dont chaque segment correspond à un gaz défini. L'inclinaison de chaque segment, qui indique la solubilité, est caractéristique de chaque gaz, et le passage d'un gaz au suivant se traduit, en général, par un fléchissement assez marqué.

Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter d'air liquide. Elle permet de doser, avec une bonne précision, CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , les butanes et les pentanes. Dans le cas de gaz contenant du CO_2 et des éthyléniques, on les absorbe d'abord par HOK et par l'eau de Br.

Grâce à l'obligeance de M. LABORDE-PADIE, Directeur des Raffineries de Pétrole Jupiter de Pauillac, que nous sommes heureux de remercier ici, le mélange des hydrocarbures saturés provenant de nos expériences a pu être analysé par cette méthode.

4. Identification des divers éthyléniques.

Au cours de nos recherches, nous avons dosé l'ensemble des éthyléniques par absorption dans

l'eau de Br et déterminé comme nous l'avons vu, leur richesse moyenne en C. Le gaz ne pouvait contenir que des traces de benzène, étant donné que nous l'avons fait circuler dans un tube refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone.

Pour identifier les différents hydrocarbures éthyléniques, nous les avons transformés en dibromures, par barbotage des gaz dans du Br recouvert d'un peu d'eau et refroidi extérieurement. Les différents bromures ont été ensuite séparés par distillation fractionnée et identifiés, par leurs constantes physiques : point d'ébullition, densité, indice de réfraction.

5. Recherche de l'acétylène.

Pour la recherche et le dosage de l'acétylène, nous avons employé le réactif de LEBEAU et DAMIENS (10) à l'iodo-mercure de K, ou le réactif de TREADWELL (11) (solution de 20 g. de cyanure mercurique dans 100 cm³ de HONa 2N). Ces réactifs donnent avec l'acétylène un précipité blanc, mais n'absorbent pas les éthyléniques.

Nous n'avons d'ailleurs jamais décelé la présence d'acétylène dans nos gaz.

(10) LEBEAU et DAMIENS, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 557.

(11) TREADWELL et TAUBER, *Helv. Chim. Acta.*, 1919, t. 2, p. 601.

CHAPITRE II

METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE D'UNE ESSENCE

Les différentes méthodes qui ont été proposées pour l'analyse des essences peuvent être classées en deux catégories :

Les *méthodes physiques*, basées sur les propriétés physiques des différentes séries d'hydrocarbures présents, et

les *méthodes chimiques*, dans lesquelles on cherche à éliminer successivement, par des réactifs convenables, ces différentes séries d'hydrocarbures.

Les propriétés physiques auxquelles on fait appel, sont : la solubilité, la température critique de dissolution (T.C.D.), la densité, les propriétés optiques (indice de réfraction, dispersion de réfraction, analyse spectrale), électriques et magnétiques.

1. Solubilité.

Ces méthodes sont basées sur la solubilité différente des diverses séries d'hydrocarbures dans un solvant déterminé. Les solvants qui ont été le plus utilisés dans ce but sont : le sulfate diméthylque et SO_2 liquide.

Le *sulfate diméthylque* a été proposé par VALENTA (12) pour le dosage des hydrocarbures aro-

(12) VALENTA, *Chem. Ztg.*, 1906, t. 30, p. 266.

matiques. A 20°, ce solvant dissout 100 % de son volume d'hydrocarbures benzéniques, 72 % d'amyène, 13,5 % de cyclohexane et 5,5 % d'octane. L'« indice de diméthyl-sulfate » — nombre de cm³ de réactif qui dissolvent 100 cm³ d'essence — permettrait d'après l'auteur, de doser le pourcentage d'hydrocarbures aromatiques dans une essence.

Cette méthode a été soumise à plusieurs vérifications (13), d'où il résulte que ses résultats ne sont pas exacts dans tous les cas; elle ne peut donc être utilisée.

La méthode à l'anhydride sulfureux a été proposée par E. EDELEANU (14) pour l'extraction des hydrocarbures non saturés d'une essence. L'applicabilité de cette méthode pour des buts analytiques a été étudiée par R.-J. MOORE, J.-C. MORRELL et G. EGLOFF (15). Il résulte notamment de leur étude que la méthode ne peut pas convenir dans tous les cas pour l'analyse des essences. En particulier, elle ne permet pas la séparation éthyléniques-aromatiques, puisque ces deux classes d'hydrocarbures sont entièrement miscibles à SO₂ liquide. Même dans les autres cas, la méthode n'est applicable qu'entre certaines limites.

La méthode à SO₂ liquide est plutôt une méthode d'extraction, qui permet l'obtention de fractions enrichies en certains constituants, qu'une méthode analytique.

(13) T. W. HARRISON et F. M. PERQUIN, *The Analyst*, t. 33, p. 2-11.

R. WELLER, *Auto-technik*, 1928, t. 17, p. 7.

R. HEILINGÖTTER, *Chem. Ztg.* t. 52, p. 437.

N. DANAÏLA, ANDREI et MELINESCU, *Ann. des Mines de Roumanie*, 1924, n° 6, p. 161.

(14) E. EDELEANU, *Petroleum*, 1913, t. 9, p. 862.

(15) R. J. MOORE, J. C. MORRELL et G. EGLOFF, *Métall. Chem. Eng.* 1918, vol. 18, n° 8, p. 396; *C.* 1919, II, p. 446.

Divers autres solvants ont été également indiqués : l'acide lévulique, la phényl-hydrazine, le furfurole (16), l'aniline (17), l'anhydride acétique (18). Citons enfin, l'emploi des oxydes de l'azote pour la détermination des hydrocarbures non saturés dans les essences de cracking (19).

Ces méthodes n'ont pas été encore suffisamment étudiées. Néanmoins, il semble que tous les solvants présentent le défaut de ne pas dissoudre uniquement une série d'hydrocarbures, à l'exclusion des autres séries. De plus, un solvant contenant en dissolution un des constituants d'une essence présente un plus grand pouvoir dissolvant pour les autres constituants que le solvant pur; cela suffit pour rendre suspectes les méthodes basées sur une dissolution sélective.

2. Température critique de dissolution.

La *température critique de dissolution*, T.C.D., dans l'aniline, a été proposée par G. CHAVANE et L.-J. SIMON (20) pour le dosage des hydrocarbures aromatiques, acycliques saturés et naphténiqes.

La T.C.D. dans l'aniline est déterminée en ajoutant à 0,5 cm³ d'aniline fraîchement distillée des volumes croissants du carbure ou du mélange de carbures à étudier au moyen d'une pipette graduée en 1/10 de cm³. On chauffe pour produire la dissolution réciproque, puis on laisse refroidir et on

(16) O. GÖHRE, *Petroleum*, 1927, t. 23, p. 73.

(17) HOLDE, *Petroleum*, 1922, t. 18, p. 853; HOLDE et WEILL, *Brennstoffchemie*, 1923, t. 4, p. 177.

(18) J. TAUSS, *Petroleum*, 1918, t. 14, p. 961; R. KATTWINKEL, *Chem. Ztg.*, t. 49, p. 57.

(19) P. A. SMIRNOW, *Petroleum ind.*, t. 15, p. 217.

(20) G. CHAVANNE et L.-J. SIMON, *C. R.*, 1919, t. 168, p. 1111; 1919, t. 169, pp. 70, 185 et 285.

note la température à laquelle le liquide commence à se troubler (séparation en deux phases). On construit la courbe des températures en fonction de la quantité d'hydrocarbure ajouté. Le maximum de cette courbe est la T.C.D.

D'autres solvants que l'aniline ont été proposés: le nitrobenzène (21), l'alcool éthylique (22), l'alcool benzylique (23).

Les hydrocarbures aromatiques se dissolvent dans l'aniline, même à basse température. Ils n'ont donc pas de température critique de dissolution. Par contre, les hydrocarbures paraffiniques saturés ont une T.C.D. de 72° environ, les naphténiques, de 40°.

La présence dans une essence d'hydrocarbures aromatiques abaissera donc la T.C.D. de celle-ci, et l'abaissement sera proportionnel à leur proportion dans le mélange. En déterminant la T.C.D. de l'essence, puis la T.C.D. après enlèvement des aromatiques par le mélange sulfo-nitrique, l'élévation de cette température pourra donner le pourcentage en aromatiques.

Les hydrocarbures éthyléniques doivent évidemment être éliminés auparavant, car ils fausseraient les résultats. Mais en présence de faibles quantités d'éthyléniques (cas des essences de pétrole de distillation directe), on peut se servir d'un coefficient de correction, sans les éliminer (CHAVANNE et SIMON, loc. cit.).

(21) A.-M. ERSKINE, *Ind. Eng. Chem.*, t. 18, p. 694.

(22) K.-R. DIETRICH, *Autotechnick*, t. 16, n° 12, p. 13; n° 18, p. 7.

E.-H. RIESENFELD et G. BANDTE, *Autotechnik*, t. 16, n° 14, p. 8.

(23) AUBRÉE, 5° Congrès de Chimie Industrielle, 1926, p. 336;

AUBERT et AUBRÉE, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 577.

Enfin, les pourcentages des hydrocarbures acycliques saturés et des hydrocarbures naphtériques sont calculés également à partir de la T.C.D. de l'essence après enlèvement des aromatiques, car ces deux séries d'hydrocarbures ont des T.C.D. différentes : 72° et 40° en moyenne.

Les coefficients d'abaissement de la T.C.D. ont été calculés par différents auteurs : CHAVANNE et SIMON (24), TIZARD et MARSCHALL (25), SACHANEN et WIRABIANZ (26), TILITSCHYEYEW et DOUMSKAYA (27), CARPENTIER (28), N. DANAÏLA, Th. JONESCU et R. VERONA (29).

Les différents hydrocarbures aromatiques abaissent dans une mesure légèrement différente la T.C.D. d'une essence (le coefficient d'abaissement pour le benzène est de $-1,18^\circ$, pour le toluène, de $-1,19^\circ$, et pour le xylène, de $-1,24^\circ$, aussi il est conseillé d'appliquer la méthode ci-dessus sur des fractions ne contenant chacune qu'un seul hydrocarbure aromatique. En outre, A. DUBRJANSKY et J. CHESSIN ont signalé (30) que les coefficients varient encore avec la *concentration en aromatiques* (31); pour tenir compte de ce fait, ils ont introduit un facteur de correction, qui est fonction de l'abaissement de température constaté et, par conséquent, de la concentration.

(24) CHAVANNE et SIMON, *Loc. cit.*

(25) TIZARD et MARSCHALL, *Journ. Soc. Chim. Ind.*, 1921, t. 40, p. 20 T.

(26) SACHANEN et WIRABIANZ, *Petroleum*, 1929, t. 25, p. 867

(27) TILITSCHYEYEW et DOUMSKAYA, *J. Ins. Petr. Technol.*, 1929, t. 15, pp. 465-483.

(28) CARPENTIER, *J. Ins. Petr. Technol.*, 1928, t. 14, p. 446.

(29) N. DANAÏLA, Th. JONESCU et R. VERONA, *Bull. de Chimie pure et appl. de la Soc. Roumaine des Sciences*, 1932, t. 35, n° 1, p. 6.

(30) A. DUBRJANSKY et J. CHESSIN, *Petroleum ind.*, 1929, n°s 8-9, pp. 80-85.; *J. Prikl. Chim.*, 1930, t. 3, p. 143.

(31) Fait déjà signalé par CHAVANNE lui-même : *C. R.* 1919, t. 169, p. 185.

La méthode utilisant la T.C.D. donne de bons résultats tant que la teneur en hydrocarbures aromatiques ne dépasse pas 15 à 20 %. En outre, nous avons vu qu'elle exige une élimination préalable des hydrocarbures éthyléniques. Pour ces raisons, elle ne peut pas être appliquée directement à l'analyse des essences de cracking (31 bis).

3. Densité.

Les hydrocarbures aromatiques ont tous à peu près la même densité, qui est de beaucoup supérieure à celle des hydrocarbures des autres séries : benzène $d_{\frac{20}{4}}^{\frac{20}{4}} = 0,879$, toluène $d_{\frac{15}{4}}^{\frac{15}{4}} = 0,872$, o-xylène $d_{\frac{20}{4}}^{\frac{20}{4}} = 0,881$, éthyl-benzène $d_{\frac{15}{4}}^{\frac{15}{4}} = 0,872$, pseudo-cumène, $d_{\frac{20}{4}}^{\frac{20}{4}} = 0,876$.

Les hydrocarbures acycliques saturés et les hydrocarbures naphténiqes ont des densités qui augmentent au contraire avec le point d'ébullition, et, dans le même intervalle d'ébullition, les hydrocarbures naphténiqes ont des densités supérieures à celles des hydrocarbures acycliques saturés.

F. B. THOLE (32) a proposé une formule pour calculer le pourcentage d'un hydrocarbure aromatique dans une fraction de distillation en prenant la densité de cette fraction avant et après élimination de l'hydrocarbure aromatique par SO_4H_2 à 98 %.

$$\text{Aromatique \%} = \frac{d_a - d_b}{d_c - d_b} \times 100, \text{ où :}$$

d_a = densité de la fraction initiale,

d_b = densité de la fraction après élimination de l'aromatique;

(31 bis) Voir également : E.-B. EVANS, *J. Inst. Petr. Technol.*, 1937, p. 229.

(32) F.-B. THOLE, *C.*, 1919 IV, p. 302; *Journ. Soc. Chim. Ind.*, t. 38, p. 39.

d_c = densité de l'hydrocarbure aromatique dosé.

Dans cette méthode également, il faut éliminer auparavant les hydrocarbures éthyléniques, qui ont des densités intermédiaires entre celles des aromatiques et des saturés.

D'autre part, la méthode n'est exacte que si la proportion des hydrocarbures aromatiques ne dépasse pas 10 % (33). Pour étendre le domaine de validité de la méthode au delà de 10 % d'aromatiques, H.-G. COLMAN et E.-W. YEOMANN (34) ont proposé des facteurs rectificatifs.

TILITSCHYEYEW et DOUMSKAYA (35), SACHANEN et WIRABIANZ (36), N. DANAÏLA, Th. JONESCU et R. VERONA (37), ont également proposé des méthodes d'analyse des essences basées sur la mesure des densités.

E. CARRIÈRE et R. LAUTIÉ (38) ont proposé la méthode suivante.

L'essence est fractionnée en fractions de 10° en 10° et la densité de chaque fraction est déterminée. Connaissant, d'autre part, la teneur en aromatiques, donnée par un essai de nitration avec le mélange sulfo-nitrique, les auteurs déterminent, par le calcul, la densité de la fraction privée d'aromatiques. Les pourcentages des hydrocarbures acycliques et cycliques saturés peuvent être calculés par la règle des mélanges à partir de cette dernière densité, puisqu'on connaît les densités moyennes

(33) DANAÏLA, ANDREI et MELINESCU, *Ann. des Mines de Roumanie*, 25 mars 1924, p. 161.

(34) H. G. COLMAN et E. W. YEOMANN, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 38, p. 82; C. 1920, II. p. 50.

(35) TILITSCHYEYEW et DOUMSKAYA, loc. cit.

(36) SACHANEN et WIRABIANZ, loc. cit.

(37) N. DANAÏLA, Th. JONESCU et R. VERONA, loc. cit.

(38) E. CARRIÈRE et R. LAUTIÉ, 10^e Congrès de Chimie Industrielle, 1930, p. 387; *Publications Scientif. et Techn. du Min. de l'Air*, n° 7, 1932.

des hydrocarbures acycliques et cycliques de point d'ébullition compris dans l'intervalle d'ébullition de la fraction examinée.

4. Indice de réfraction.

Les indices de réfraction peuvent être utilisés d'une façon tout à fait analogue à la densité pour la détermination des hydrocarbures aromatiques, acycliques et cycliques saturés. Les premiers ont un indice élevé $n_D = 1,500$ en moyenne, et peu variable d'un terme à l'autre; les autres séries ont des indices variant, au contraire, avec leur point d'ébullition.

E. CARRIÈRE et R. LAUTIE (loc. cit.) se sont servis des indices comme il est indiqué ci-dessus pour les densités et ont trouvé des résultats concordants par les deux méthodes. Remarquons que, ici encore, la présence des hydrocarbures non-saturés constitue une cause d'erreur; cette méthode ne peut donc encore être appliquée *directement* aux essences de cracking.

5. Dispersion spécifique de réfraction.

E. DARMOIS (39) a proposé une méthode très intéressante. Il a observé que la différence $\Delta n = n' - n$ des indices de réfraction pris à une même température, d'un hydrocarbure donné, pour 2 radiations, est très variable d'une série d'hydrocarbures à l'autre. D'autre part, dans la même série, Δn varie d'une façon régulière, dans le même sens que la densité. Par contre, la valeur $\frac{\Delta n}{d}$ reste à peu près

(39) E. DARMOIS, *C. R.*, 1920, t. 171, p. 952.

constante pour une même série. Ce quotient de la dispersion par la densité, mesurée à la même température, est appelé par E. DARMOIS, « dispersion spécifique de réfraction ».

La dispersion spécifique de réfraction des différents hydrocarbures a été calculée d'abord par E. DARMOIS, avec les données qu'on trouve dans la littérature. G. DIXMIER (40), R. MOUTTE (41), A. MAMAN (42), M. GODCHOT et M^{lle} G. CAUQUIL (43) ont déterminé expérimentalement les valeurs de $\frac{\Delta n}{d}$ d'hydrocarbures de différentes séries et ont confirmé les résultats trouvés par E. DARMOIS par le calcul.

Tous les hydrocarbures saturés, acycliques et cycliques, ont, pour la raie D du Sodium (0,589 μ) et la raie violette du Mercure (0,436 μ) une dispersion spécifique $\frac{\Delta n}{d} = 125. 10^{-4}$.

Les mêmes hydrocarbures possédant une double liaison éthylénique présentent une augmentation d'environ 25 unités pour la valeur de leur dispersion spécifique. Pour les mêmes raies, elle est ici aux environs de 148-150. 10^{-4} (Octène = 153, cyclohexène = 147,7).

Les hydrocarbures aromatiques ont une dispersion spécifique beaucoup plus forte : 248. 10^{-4} pour le benzène, 238. 10^{-4} pour le toluène et 225. 10^{-4} pour le mésitylène.

(40) G. DIXMIER, 5^e Congrès de Chimie Industrielle, 1926, p. 338.

(41) R. MOUTTE, 7^e Congrès de Chimie Industrielle, 1928, p. 262.

(42) A. MAMAN, *Publications Scient. et Techn. du Min. de l'Air*, (1935), n° 66, p. 34.

(43) GODCHOT et M^{lle} G. CAUQUIL, *C. R.*, 1930, t. 191, p. 1326; *Publ. Min. de l'Air*, (1932), n°7.

GODCHOT et M^{me} CAUQUIL (44) ont mesuré $\frac{\Delta n}{d}$ pour le cyclopentane, le cycloheptane et le cyclooctane, de même que pour les molécules de mêmes cycles, mais ayant une double liaison (cyclo-pentène, cyclo-heptène et cyclo-octène) et ont trouvé que la nature du cycle n'a aucune influence, tous ces cycles ayant même $\frac{\Delta n}{d}$ et l'apparition d'une double liaison dans ces cycles provoquant ici aussi une élévation de 28 unités environ pour la dispersion spécifique.

G. DIXMIER (40) a vérifié que la dispersion spécifique est une propriété additive dans les mélanges.

Les travaux ci-dessus ont porté surtout sur les premiers termes des différentes séries d'hydrocarbures qui constituent les essences. Dernièrement, la dispersion spécifique a été utilisée également pour la détermination des composés aromatiques ou polycycliques dans les huiles lubrifiantes (45).

Comme on le voit, la mesure de la dispersion spécifique de réfraction peut être très utile pour l'analyse des essences, aussi en avons-nous fait usage pour l'analyse de nos produits de cracking.

6. Examen spectrographique.

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet (46)

(44) GODCHOT et M^{me} G. CAUQUIL, *loc. cit.*

(45) VELLINGER et ORLOVSKI, *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.* 1930, p. 959.

VLUGTER, WATERMANN et WESTEN, *J. Inst. Petr. Techn.*, 1932, t. 18, p. 735 et 1935, t. 21, p. 701.

FUCHS et ANDERSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1937, t. 29, p. 319.

(46) A. ANDANT, *Publications Scient. et Techn. du Min. de l'Air*, n° 21 et *Bull. Technique*, n° 64, déc. 1929.

et l'infra-rouge (47), de même que les spectres Raman (47 bis) des divers hydrocarbures, ont également été étudiés en vue de leur application pour l'analyse des essences. Les spectres des hydrocarbures des différentes séries présentent en général des bandes d'absorption ou des raies caractéristiques, ce qui permet de les identifier qualitativement et souvent même de les doser dans un mélange. (Nous ne pouvons entrer dans les détails de ces méthodes que nous n'avons pas utilisées.)

7. Polarisation rotatoire magnétique.

La polarisation rotatoire magnétique a été étudiée par JACOB (48), A. JAVELLE (49), SCHÉRER (50).

Les carbures d'hydrogène dévient le plan de polarisation d'une radiation polarisée lorsqu'ils se trouvent dans un champ magnétique parallèle à la direction du faisceau lumineux. L'angle de rotation est proportionnel à la longueur de la substance traversée, à la fréquence de la radiation et à l'intensité du champ magnétique. Le coefficient de proportionnalité est caractéristique du corps étudié.

Ainsi, les différentes séries d'hydrocarbures ont, pour la radiation $\lambda = 0,546 \mu$, les constantes suivantes :

(47) LECOMTE, *Publ. Scient. et Tech. Min. Air*, n° 34 (1933.)

(47 bis) A. ANDANT, 12^e Congrès de Chimie Industrielle 1933, p. 480; *C. R.*, n° 11, 13 mars, 1933, p. 780; 14^e Congrès de Chimie Industrielle, 1935. *L'industrie Chimique*, septembre 1937, p. 595.

GODCHOT, CANALS et M^{lle} CAUQUIL, *C. R.*, 1933, t. 196, p. 780.

(48) JACOB, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 573; 5^e Congrès de Chimie Industrielle, 1926, p. 341.

(49) A. JAVELLE, 7^e Congrès de Chimie Industrielle, 1928, p. 264.

(50) SCHÉRER, 13^e Congrès de Chimie Industrielle, 1934, p. 383; *Publ. Scient. et Technique du Min. Air.*, n° 50 (1934.)

Acycliques saturés	$K = 1,46 \text{ à } 1,52.10^{-2}$
Cycliques saturés	$1,47 \text{ à } 1,58.10^{-2}$
Cycliques non saturés	$1,71 \text{ à } 1,75.10^{-2}$
Aromatiques	$3,03 \text{ à } 3,38.10^{-2}$

8. Pouvoir inducteur spécifique.

Le pouvoir inducteur spécifique a été également utilisé pour l'analyse des mélanges d'hydrocarbures (51).

9. Méthode de Aubert et R. Moutte (52).

Ces auteurs ont préconisé une méthode d'analyse des essences utilisant uniquement des mesures physiques.

Soit un mélange de n corps ou de n séries de corps. Si $m_1, m_2, \dots, m_n$, sont les poids des divers constituants et M celui du mélange, on a une première relation :

$$m_1 + m_2 + m_3 \dots + m_n = M$$

Si l'on peut trouver $n-1$ autres relations indépendantes entre ces corps, on pourra algébriquement déterminer la proportion de chacun d'eux. Pour établir ces relations, AUBERT et R. MOUTTE utilisent la T.C.D., la dispersion spécifique et le pouvoir rotatoire magnétique; on peut également s'adresser à toute autre propriété physique. Pour connaître le nombre de constituants présents dans le mélange et éviter par conséquent des mesures inutiles, les auteurs conseillent de faire le spectre infra-rouge de la substance, dans lequel les diffé-

(51) R TOUSSAINT, 7^e Congrès de Chimie Industrielle, 1928, p. 270.

(52) AUBERT et R. MOUTTE, *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.* 1929, p. 683.

rentes séries d'hydrocarbures sont représentées par des bandes caractéristiques.

10. **Travaux de R. Lautié** (53).

Dans un travail publié récemment, cet auteur a établi diverses formules faisant intervenir une ou plusieurs propriétés physiques (densité, indices de réfraction, tension superficielle), et qui conduisent à de nouvelles constantes, caractéristiques des différentes séries d'hydrocarbures; il en fait une application au dosage des hydrocarbures acycliques, cyclaniques et benzéniques dans les essences d'aviation.

En terminant ce rapide exposé des méthodes physiques d'analyse des essences, il convient de remarquer que la plupart des propriétés physiques ne sont pas constantes dans une même série homologue : ces propriétés étant légèrement différentes pour les composés à nombre d'atomes de C différent, ainsi que pour les divers isomères. Pour avoir des résultats précis, il faudrait opérer sur des fractions de distillation assez étroites, ce qui compliquerait le travail. Les méthodes physiques peuvent rendre de bons services, surtout dans les cas où les constituants d'un mélange sont peu nombreux et ont pu être au préalable identifiés qualitativement. Mais dans le cas de mélanges complexes comme celui des essences, les méthodes physiques ne peuvent suffire et doivent être complétées par les méthodes chimiques.

(53) R. LAUTIE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, t. 4, p. 2071.

CHAPITRE III

METHODES CHIMIQUES D'ANALYSE D'UNE ESSENCE

A. — Détermination de la non-saturation.

1. *Indices de brome et d'iode.*

On dispose d'un très grand nombre de méthodes pour déterminer la non-saturation d'une molécule (54). Les méthodes les plus couramment utilisées dans le cas des essences de pétrole, sont celles de HANUS, HÜBL et WINKLER-DUBOWITZ, qui permettent la détermination des indices d'iode et de brome.

En appliquant ces méthodes à notre essence de cracking de la colophane, nous avons trouvé des résultats discordants et non reproductibles; les valeurs obtenues variant dans de larges limites avec les conditions du dosage.

Ainsi, en déterminant l'indice de brome par la méthode WINKLER-DUBOWITZ avec le mélange bromure-bromate ($5 \text{ BrK} + \text{BrO}_3\text{K}$), le résultat obtenu a été beaucoup trop fort, par rapport à la quantité d'éthyléniques déterminée par plusieurs autres mé-

(54) Voir : A. WAGNER, *Thèse Pharmacie*, Strasbourg, 1932; VOLMAR et WAGNER, *Bull. Soc. Chim.*, (5) 1935, t. 2, p. 826.

thodes. A titre d'exemple, une fraction de notre essence a donné, par cette méthode : $I. Br = 135$, chiffre qui est en désaccord avec les autres données analytiques, tandis que la méthode de Mc ILHINEY, que nous décrivons plus loin, a donné $I. Br = 72,7$, chiffre qui correspond bien à la teneur réelle en éthyléniques.

Nous avons observé également une production importante de BrH , due à la substitution de l'halogène.

L'inconvénient des méthodes précitées est que la réaction d'addition de l'halogène se fait en présence d'eau, ce qui favorise fortement sa substitution. Ainsi KRASSILCHIK (55) a signalé que le pseudo-cumène, qui ne devrait pas fixer le brome, en fixe en réalité une quantité qui, exprimée en indice d'iode, donne $I. I = 106$ (par la méthode de WINKLER-DUBOWITZ). Nous avons trouvé nous-mêmes pour ce carbure $I. I = 134$, par la même méthode.

En solution dans l'acide acétique ou dans CCl_4 anhydres, le brome donne également lieu, avec nos essences de cracking, à des réactions de substitution, moins importantes toutefois que dans la méthode précédente de WINKLER-DUBOWITZ.

JOHANSEN (56) a étudié l'application des méthodes de HANUS, de WIJS et de HÜBL pour la détermination de l'indice d'iode des essences de pétrole, et il conclut que ces méthodes ne donnent aucune indication sur la non-saturation réelle de ces mélanges d'hydrocarbures. D'une part, toutes les doubles liaisons ne sont pas saturées par le brome, et

(55) KRASSILCHIK, *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.* (1935), p. 923.

(56) JOHANSEN, *Ind. Eng. Chem.*, 1922, t. 14, p. 288-292.

moins encore par l'iode. D'autre part, l'iode, comme le brome, donnent lieu à des réactions de substitution. L'auteur propose une méthode dans laquelle on détermine l'iode fixé par substitution; par différence avec l'iode total fixé, on a l'iode fixé par addition.

Craignant que l'iode ne sature pas complètement toutes les doubles liaisons, nous avons préféré utiliser le brome. Nous avons opéré suivant les indications de Mc ILHINEY (56 bis).

On utilise une solution N/2 de brome (40 g/l.) dans CCl_4 purifié, une solution d'iodate de potassium à 2 % et une solution d'iodure de potassium à 10 %.

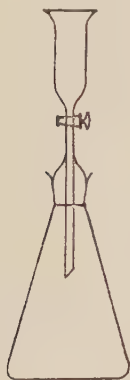


Fig. 1.

Dans un erlenmeyer d'environ 300 cm^3 , on pèse 0,25 à 0,50 g. d'essence, on ajoute 5 à 10 cm^3 de CCl_4 anhydre et on met le tout à refroidir dans de la glace. On ajoute ensuite une quantité suffisante de solution de brome dans CCl_4 , on bouche avec un bouchon rodé traversé par un tube à entonnoir (fig. 1), et on laisse au repos pendant 2 heures à 0° et à l'obscurité.

(56 bis) Mc ILHINEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1899, t. 21, p. 1087; *Z. angew. Chem.*, 1910, t. 23, p. 2078;
H. MEYER, *Analyse des Composés Organiques*, t. II, p. 1170.

Après ce temps, on introduit lentement un peu d'eau dans la fiole par l'entonnoir à robinet. On agite pour dissoudre BrH formé, puis on introduit une quantité suffisante de solution d'iodure de potassium à 10 %.

Le brome en excès déplace son équivalent d'iode, que l'on titre par une solution N/10 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. Par différence avec la quantité d'hyposulfite employée dans un essai à blanc, on a la quantité correspondant au brome total entré en réaction.

Pour doser le brome substitué, on introduit *immédiatement* après le dosage précédent, 5 cm³ de la solution de IO_3K ; on met ainsi en liberté la quantité d'iode équivalente à BrH formé suivant les réactions :



On titre cette nouvelle quantité d'iode par l'hyposulfite N/10; la quantité d'hyposulfite ainsi employée, multipliée par 2, correspond au brome substitué. En la retranchant de la quantité correspondant au brome total, on obtient celle qui correspond au brome fixé par addition et qui permet de calculer I. Br.

Dans l'application de la méthode ci-dessus, il est essentiel que tous les réactifs soient parfaitement neutres.

Les avantages de cette méthode sont les suivants : on opère avec le brome, plus actif que l'iode; sa solution dans CCl_4 est très stable; en opérant avec des réactifs parfaitement anhydres, à 0°, et à l'obscurité, on restreint les réactions de substitution; enfin, on peut doser le brome substitué

et calculer ainsi le brome combiné uniquement par addition.

A 0° l'addition de brome se fait encore très vite, tandis que les réactions de substitution sont ralenties. Nous avons vérifié d'autre part, qu'après 2 h. de contact à cette température, le palier de saturation est atteint.

On trouve souvent dans la littérature des indices de brome ou d'iode très voisins des indices théoriques, obtenus par des méthodes pouvant de ce fait paraître excellentes; mais, en général, ces indices varient avec la durée de contact de la substance avec l'excès d'halogène.

Ainsi, la détermination de l'indice d'iode de l'acide abiétique par la méthode de HÜBL-WALLER a donné les résultats suivants (57) :

Après 2 heures	I. I. = 143
Après 6 heures	160
Après 14 h. 30	184
Après 19 h. 30	191
Après 29 heures	196
Après 49 heures	213
Après 68 heures	225

L'indice théorique étant 168,1.

Pour avoir un résultat correct, il faut donc s'arrêter après 7 h. environ. Les résultats de la détermination étant variables avec le temps, la valeur de la méthode est considérablement diminuée. De plus, on peut penser que, tout au moins pour les composés cycliques, qui donnent lieu à des réactions de substitution avec les halogènes, les indices voisins de la théorie obtenus en ne tenant pas

(57) JOHANSON, *Mon. Scient.*, 1921, t. 11, p. 73.

compte de cette substitution, sont dus à une compensation entre la quantité d'halogène substitué et celle qui correspond aux doubles liaisons ayant échappé à la saturation.

Dans le cas de notre essence, la quantité de brome fixée par substitution a été très importante, souvent même plus importante que celle fixée par addition, malgré toutes les précautions prises pour éviter la première réaction. Il en est de même avec les hydrocarbures aromatiques purs. Ainsi, voici les résultats que nous avons obtenus avec quelques hydrocarbures :

HYDROCAR- BURES	Excès de Br.	Br substitué (*)	Br additionné	I Br trouvé	I. Br théorique
Toluène.....		7,2 0/0	1,6 0/0	1 6 0/0	0 0/0
m-Xylène.....		68,7	5,5	5,5	0
Pseudo cumène..		44,0	4,0	4,0	0
n-Heptane.....	très grand excès	0,9	0,0	0,0	0
Caprylène.....	150 0/0	2,5	135,0	135,0	142
Cyclohexène.....	50	2,0	192,0	192,0	195

(*) Aux quantités de brome substitué indiquées, correspondent des quantités doubles de brome entrées en réaction; on peut ainsi se rendre compte de l'importance de l'erreur qui serait commise si on attribuait à une réaction d'addition cette disparition de l'halogène.

On voit que ce sont surtout les hydrocarbures aromatiques qui subissent la substitution avec le brome. Il s'ensuit donc que les méthodes usuelles pour la détermination de l'indice de non-saturation dans les essences de pétrole ne peuvent être appliquées à des essences de cracking, riches en hydrocarbures cycliques. Dans ce cas, il est indispensable de tenir compte de l'halogène substitué; ainsi, d'après le tableau ci-dessus, le pseudo-cumène

nous a donné $I. Br = 92$ en tenant compte du brome total disparu et $I. Br = 4$, en retranchant le brome substitué.

2. Indice de sulfocyanogène.

La méthode au sulfocyanogène $(SCN)_2$, proposée par KAUFFMANN (58), a été utilisée ces dernières années pour la détermination de la non-saturation des essences de pétrole et de divers hydrocarbures. Des études ont été faites également par HUGEL et KRASSILCHIK (59), G. BRUS et P. MESNARD (60) sur la fixation du sulfocyanogène par divers composés non saturés. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que le sulfocyanogène se fixe sur les doubles liaisons à la manière des halogènes, mais sans donner en général de réactions de substitution.

Nous avons appliqué la méthode au sulfocyanogène comparativement avec la méthode au brome sus-indiquée. Nous avons opéré suivant les indications de KRASSILCHIK (loc. cit.) Les résultats sont assez concordants. Cette méthode convient donc également pour déterminer la non-saturation des essences de cracking.

Son désavantage par rapport à celle du brome est qu'il faut préparer la liqueur de $(SCN)_2$ au moment même de l'emploi, et c'est une opération assez délicate.

On peut voir sur le graphique n° 1 (voir 3^e partie) les

(58) KAUFFMANN, *Ber.*, 1923, t. 56, p. 2514; 1924, t. 57, p. 923 et 934; 1926, t. 59, p. 1390.

(59) HUGEL et KRASSILCHIK, 9^e Congrès de Chimie Industrielle, 1929, p. 203;

KRASSILCHIK, *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.*, 1935, p. 923.

(60) G. BRUS et P. MESNARD, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1937, t. 4, p. 816.

P. MESNARD, *ibid.*, p. 1625 et 1938, t. 5, p. 18.

courbes des indices de brome et des indices de sulfocyanogène des diverses fractions de notre essence de cracking.

B. — Dosage des divers groupes d'hydrocarbures.

I. — DOSAGE DES HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES

1. Calcul du pourcentage des éthyléniques à partir des indices de brome et d'iode.

Les indices de brome et d'iode ont été souvent employés pour le dosage des éthyléniques dans une essence de pétrole. On exprimait ceux-ci généralement en amylène ou en heptène, suivant les cas. Mais, cette façon de calculer est arbitraire et ne peut correspondre dans tous les cas à la réalité. Le calcul du pourcentage d'éthyléniques à partir des indices de non-saturation ne peut pas donner des valeurs exactes quand on ne connaît pas le poids moléculaire, le nombre des doubles liaisons dans le molécule et les proportions des différents éthyléniques dans le mélange.

Dans le cas d'un seul éthylénique dont on connaît le poids moléculaire dans un mélange, ROUTALA (61) a exprimé la correspondance entre son pourcentage et son indice de brome par la formule

$$A = [K + (n-5) C] B, \text{ où}$$

A = % des hydrocarbures éthyléniques,

n = nombre d'atomes de C de l'éthylénique,

B = I. Br de la substance,

K = 0,4375,

C = 0,0875.

(61) ROUTALA, C., 1912, II, p. 638; *Analyst.*, 1912, t. 37, p. 462.

2. Absorption des éthyléniques par l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique de différentes concentrations est très souvent utilisé, soit pour l'élimination, soit pour le dosage des hydrocarbures éthyléniques. Mais l'emploi de ce réactif a donné lieu à beaucoup de controverses et il semble qu'il ne peut convenir pour tous les cas.

SO_4H_2 peut agir sur les hydrocarbures non-saturés de différentes façons; il peut y avoir :

- 1° Dissolution;
- 2° Polymérisation;
- 3° Hydratation (avec formation d'alcools);
- 4° Oxydation ou déshydrogénation (passage d'hydroaromatiques en aromatiques, pinène $\rightarrow$ cymène).

Suivant la concentration de l'acide, la température et aussi la nature de l'hydrocarbure, l'une ou l'autre de ces réactions prédomine.

N. DANAÏLA, ANDREI et MELINESCU (62) ont établi que le pouvoir absorbant de SO_4H_2 même concentré, pour les hydrocarbures éthyléniques acycliques ou di- et tétra-hydroaromatiques est limité et varie d'un hydrocarbure à l'autre. On ne peut employer ce réactif que si la teneur en non-saturés ne dépasse pas 5 %. Au delà de cette valeur, les résultats sont incertains, car il se forme également des produits de polymérisation, d'oxydation ou d'hydratation, insolubles dans l'acide sulfurique, et qui restent en suspension ou en dissolution dans la couche non attaquée.

Un autre inconvénient de l'acide sulfurique est

(62) N. DANAÏLA, ANDREI et MELINESCU, *Ann. des Mines de Roumanie*, 1924, n° 3, p. 65 et n° 5, p. 129.

qu'à partir d'une certaine concentration (85 % en SO_3H_2) il attaque légèrement (sulfonation) les hydrocarbures aromatiques dans les conditions expérimentales du dosage des éthyléniques, alors que ceux-ci ne sont pas enlevés complètement à cette concentration.

Les acides sulfuriques fumants attaquent les hydrocarbures acycliques et cycliques saturés (ENGLER-HÖFFER), même à partir de 1 % de SO_3 libre et à la température ordinaire (il semble que les hydrocarbures acycliques saturés ayant des C tertiaires sont le plus facilement attaqués). Or, l'acide sulfurique à 100 % de SO_3H_2 , est partiellement dissocié à la température ordinaire suivant l'équation :



Donc, l'acide sulfurique à 100 % de SO_3H_2 contient un peu de SO_3 libre et se comporte comme un acide fumant.

En fait, H. GOLDTHORPE (63) a constaté l'élimination d'un hydrocarbure saturé avec un acide à 98 % de SO_3H_2 .

La polymérisation commence à prédominer, aux dépens de l'hydratation, surtout avec les hydrocarbures à nombre d'atomes de C supérieur à 7 (64). Les polymères et même les alcools provenant de l'hydratation des oléfines à nombre d'atomes de C supérieur à 7 restent dissous dans les hydrocarbures non attaqués, augmentant ainsi leur volume.

Les réactions d'oxydation augmentent surtout avec la concentration de l'acide.

Pour éliminer ces produits polymérisés ou hy-

(63) H. GOLDTHORPE, *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.*, 1928, p. 231.

(64) BROOKS et HUMPHREYS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, p. 882.

dratés restés dissous dans la couche non attaquée, EGLOFF et MORRELL (65) proposent, dans leur méthode, de laver cette couche avec une solution de CINa à 10 %, puis de CO_3Na_2 à 20 %, enfin à l'eau distillée, et de distiller ensuite le produit séché en arrêtant la distillation exactement au point d'ébullition final de la fraction analysée, avant traitement à SO_3H_2 .

Signalons en outre, que ORMANDY et CRAVEN (66) ont constaté la formation d'hydrocarbures acycliques saturés par action de SO_3H_2 concentré sur les oléfines à partir du terme en C_8 .

N. ANDRAULT de LANGERON et A. PIRLOT (67) ont étudié l'action de l'acide sulfurique (de concentration comprise entre 80 % et 95 % de SO_3H_2), pur ou additionné (suivant la proposition de R. KATTWINKEL (68)) de 5 % d'acide borique, sur des mélanges synthétiques constitués par des hydrocarbures saturés, des aromatiques et de l'amylène. Pour cette étude, ils utilisent la technique d'EGLOFF et MORRELL (loc. cit.), d'après laquelle on élimine comme résidus de distillation les hydrocarbures polymérisés ou hydratés insolubles dans l'acide. Par l'étude des fractions distillées et leur comparaison avec les mélanges synthétiques initiaux, ces auteurs se sont rendu compte de l'action de SO_3H_2 et sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° En ce qui concerne le pouvoir dissolvant, on constate que SO_3H_2 pur n'absorbe jamais la tota-

(65) EGLOFF et MORRELL, *Ind. Eng. Chem.*, 1926, t. 18, p. 354.

(66) ORMANDY et CRAVEN, *J. Inst. Petr. Techn.*, 1927, t. 13, p. 311 et p. 844, et *J. Soc. Chem. Ind.*, 1928, t. 47, p. 317.

(67) N. ANDRAULT DE LANGERON et A. PIRLOT, 10^e Congrès de Chimie Industrielle, 1931, p. 369.

(68) R. KATTWINKEL, *Brennstoffchemie*, 1927, t. 8, p. 353.

lité des éthyléniques présents. Il n'a qu'une capacité limitée de dissolution. Même pour les fortes concentrations en SO_4H_2 (95 %) la contraction observée est très inférieure à la quantité réelle d'hydrocarbures éthyléniques présente dans le mélange. L'addition d'acide borique (5 g. pour 100 cm^3 d'acide sulfurique) diminue encore la solubilité pour des concentrations supérieures à 88 % de SO_4H_2 , mais pour des concentrations inférieures à 88 %, l'acide pur ou l'acide additionné d'acide borique ont le même pouvoir dissolvant.

2° En ce qui concerne le pouvoir polymérisant de l'acide sulfurique, il croît avec la concentration de l'acide et aussi avec la richesse du mélange en éthyléniques. L'addition de 5 % d'acide borique a pour effet de diminuer cette polymérisation, mais elle n'est efficace que pour des concentrations en SO_4H_2 supérieures à 88 %.

3° Parallèlement à la polymérisation des éthyléniques, qui peut être très importante, surtout dans les mélanges en contenant une forte proportion, il se produit aussi une condensation aromatiques-éthyléniques, déjà signalée par BROCHET (69), qui augmente avec la concentration de l'acide et *avec la richesse du mélange en aromatiques ou en éthyléniques*.

L'addition d'acide borique (5 %) diminue l'importance de cette réaction de condensation qui, pour des concentrations inférieures à 88 % en SO_4H_2 , ne se produit plus.

On voit donc que les deux premières actions de SO_4H_2 (dissolution incomplète et polymérisation) causent des erreurs par défaut dans le dosage des

(69) BROCHET, *Bull. Soc. Chim.*, 1893, t. 9, p. 867.

éthyléniques, tandis que la troisième action (condensation) provoque, au contraire, une erreur par excès. Dans certaines conditions, ces erreurs peuvent se compenser, ce qui a fait croire à certains auteurs ayant obtenu, pour un mélange donné, de bons résultats avec un acide sulfurique de concentration déterminée, qu'avec cette concentration on peut obtenir une élimination complète et exclusive des éthyléniques. Nous avons vu une erreur analogue dans la détermination des indices de non-saturation.

L'incomplète élimination des éthyléniques par SO_3H_2 a été constatée également par d'autres auteurs : ORMANDY et CRAVEN (70), RIESENFELD et BANDTE (71), etc...

Si, malgré tous ces inconvénients, SO_3H_2 a été longtemps utilisé pour le dosage des éthyléniques dans les essences de pétrole, c'est que les essences naturelles contiennent très peu d'éthyléniques et de benzéniques. Dans ces conditions, l'acide sulfurique peut donner de bons résultats. Il n'en est pas de même pour nos essences de cracking.

En nous inspirant des travaux précités sur l'action de l'acide sulfurique, nous avons choisi pour doser les éthyléniques dans notre essence de cracking de la colophane, essence qui est constituée presque uniquement d'éthyléniques et d'aromatiques, un acide à 80-82 % de SO_3H_2 en poids, additionné de 5 g. d'acide borique pour 100 cm³ d'acide. L'acide borique doit empêcher la condensation des éthyléniques avec les aromatiques. Pour éviter les

(70) ORMANDY et CRAVEN, *J. Inst. Petr. Techn.*, 1925, t. II, p. 533.

(71) RIESENFELD et BANDTE, *Erdöl und Teer*, 1927, t. 3, p. 139.

échauffements, on ajoute l'acide (2 vol. pour 1 vol. d'essence) dans l'essence refroidie dans un mélange réfrigérant et on agite pendant 30 minutes. On laisse reposer pendant 24 h., soutire l'acide, traite à nouveau par SO_3H_2 , etc., jusqu'à volume constant (voir EGLOFF et MORRELL, loc. cit.). La diminution de volume de l'échantillon traité donne la proportion d'éthylénique dissous par l'acide.

L'essence résiduelle est lavée successivement avec des solutions de ClNa à 10 %, de CO_2Na_2 à 20 %, à nouveau avec ClNa à 10 %, finalement à l'eau distillée jusqu'à neutralité à la phtaléine du phénol. L'essence lavée est séchée sur Cl_2Ca , puis distillée dans les mêmes conditions qu'un échantillon d'égal volume d'essence non traitée par l'acide; on arrête la distillation au point d'ébullition final de cette dernière. Le résidu qui reste dans le ballon contient les polymères; en ajoutant son volume à la contraction précédente, on évalue approximativement le volume d'éthyléniques totaux contenus dans l'échantillon analysé :

Ethyléniques totaux = éthyl. dissous + éthyl. polym.

Nous avons effectué quelques analyses par cette méthode; les résultats concordent assez bien avec ceux fournis par la méthode de TAUSZ à l'acétate mercurique, que nous avons utilisée de préférence. Mais cette méthode est assez longue, elle exige, de plus, pour être assez précise, des échantillons assez volumineux, 200 à 300 cm^3 au minimum.

En opérant sur 200 cm^3 de notre essence, nous avons trouvé 28 cm^3 dissous par SO_3H_2 à 80 % et 58,8 cm^3 polymérisés !

d'où : éthyléniques = $\frac{28 + 58,8}{2} = 43,4 \%$.

Nous avons vérifié que l'essence résiduelle après

lavage à SO_4H_2 et élimination des polymères, était sensiblement exempt de produits non saturés; son I. Br était égal à 4, tandis que l'essence initiale donnait I. Br = 72,7.

Par application de la méthode à l'acétate mercurique (voir p. 103) sur la même essence, nous avons trouvé 44,2 % d'éthyléniques, chiffre concordant de façon très satisfaisante avec le précédent, étant donnée la forte proportion de produits polymérisés dans la méthode SO_4H_2 .

3. Dosage des éthyléniques au moyen de l'acétate mercurique.

La formation de complexes solides par action des sels mercuriques sur les éthyléniques a été observée et étudiée par DENIGÈS (72) et par HOFFMANN et SAND (73). L'action oxydante des sels mercuriques a été signalée par TAFEL (74), puis par BALBIANO et ses collaborateurs (75). Ces derniers ont montré que les produits d'oxydation peuvent être très différents : la double liaison peut s'oxyder en donnant naissance, soit à un oxyde d'éthylène, soit à une aldéhyde et à une cétone, soit à un acide.

BALBIANO a aussi proposé (76) d'utiliser une solution aqueuse d'acétate mercurique pour le dosage des hydrocarbures éthyléniques. Cette méthode a été ensuite reprise et modifiée par TAUSZ (77), qui opère de la façon suivante :

(72) DENIGÈS, *Bull. Soc. Chim.*, (3) 1898, t. 19, p. 494, et *Ann. Ch. Ph.*, (7) 1899, t. 18, p. 394.

(73) HOFFMANN et SAND, *Ber.* 1900, t. 33, p. 1340 et p. 2693.

(74) TAFEL, *Ber.*, 1892, t. 25, p. 1619.

(75) BALBIANO, *Ber.*, 1902, t. 35, p. 2994; 1903, t. 36, p. 3575; 1904, t. 37, p. 225; 1909, t. 42, p. 1502; 1915, t. 48, p. 394; *Gazz. Chim. Ital.*, 1906, t. 36, p. 237-310.

(76) BALBIANO, *Chem. Ztg.*, 1901, t. 25, p. 932.

(77) TAUSZ, *Z. angew. Chem.*, 1919, t. 32, p. 317.

On introduit avec une pipette, dans un ballon d'un litre, 50 cm³ de l'échantillon à analyser. On ajoute ensuite une solution de 30 g. d'acétate mercurique dans 500 cm³ d'eau et 15 cm³ d'alcool, on agite et on chauffe à 100° sur B. M. pendant 8 heures. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant et il est bon d'ajouter un condenseur refroidi par un mélange réfrigérant (glace et sel, ou neige carbonique-acétone) si l'essence contient des éléments très volatils.

L'appareil dont se sert TAUSZ a une forme spéciale : le réfrigérant est fixé au col du ballon par un joint rodé et fait un angle de 90° avec lui. En donnant au ballon une position inclinée et en faisant tourner le réfrigérant, celui-ci peut fonctionner comme réfrigérant ascendant ou descendant.

Après 8 heures de chauffe au bain-marie, les éthyléniques sont, soit transformés en complexes, de formule $C_n H_{2n} (CH_3COO)_2Hg$ ou $C_n H_{2n} CH_3COO-Hg-OH$, soit oxydés à l'état d'acides, d'aldéhydes ou de cétones. Dans les mêmes conditions, les aromatiques ne sont pas attaqués. Il se dépose au fond du ballon une boue constituée par l'acétate mercurieux et les complexes mercuriques. Pour isoler les produits non-attaqués, on les distille à la vapeur d'eau. Pour cela, on laisse le ballon se refroidir sous réfrigérant ascendant, puis on renverse le réfrigérant et on entraîne à la vapeur, en recevant le distillat dans une ampoule graduée. Quand la vapeur n'entraîne plus de gouttelettes huileuses, on décante l'eau et on lave la couche surnageante avec une lessive de HOK à 30 % pour enlever les acides, puis avec de l'eau, ensuite avec une solution de bisulfite de Na à 15 % pour enle-

ver les aldéhydes et les cétones, enfin à nouveau avec de l'eau distillée. On sèche ensuite sur Cl_2Ca , pendant 3 à 4 h., et on mesure le volume de l'essence résiduelle. La différence avec le volume primitif (50 cm^3), multipliée par 2, donne le pourcentage d'éthyléniques.

Pour avoir de bons résultats, TAUSZ recommande de déterminer une « constante de perte » de l'appareil, en faisant un essai à blanc avec la même essence, sans acétate mercurique. Cette constante de perte qui dépend de l'appareil et de la fraction de pétrole analysée, en particulier de sa volatilité, serait en général voisine de 1 %. Nous reviendrons plus loin sur ce facteur de correction.

La méthode de TAUSZ a été appliquée par plusieurs auteurs et a donné des résultats satisfaisants. Nous avons donc essayé de l'appliquer à notre essence de cracking. Pour nous rendre compte de son efficacité, nous déterminions les indices de brome de l'essence avant et après traitement par l'acétate mercurique. Les résultats furent mauvais: une essence de $\text{I. Br} = 72,7$ présentait encore après traitement à l'acétate mercurique, un $\text{I. Br} = 42$, ce qui montrait que tous les éthyléniques n'avaient pas été éliminés. Nous ne dosions que 24 % d'éthyléniques, alors que par traitement à SO_3H_2 à 80 % nous trouvions 43,4 %.

Certains auteurs ont également signalé l'élimination incomplète des éthyléniques par l'acétate mercurique. GOLDTHORPE (78), pour une essence de cracking, attribue ce fait à la présence d'éthyléniques très ramifiés. MARDER et ARANDA (79), égale-

(78) GOLDTHORPE, *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.*, 1928, p. 622.

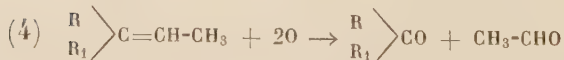
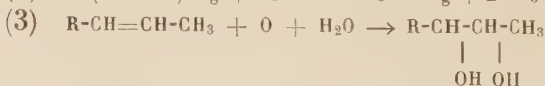
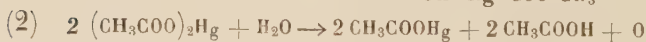
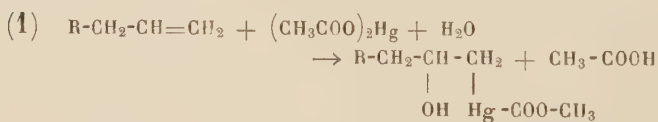
(79) MARDER et ARANDA, *Ann. Soc. Espanola Física y Química*, 1936, vol. 34, p. 721.

ment dans le cas d'une essence de craquage, concluent que le réactif de TAUSZ élimine complètement les éthyléniques acycliques, mais seulement partiellement les hydrocarbures non-saturés cycliques.

Nous avons pensé que l'élimination incomplète des éthyléniques pouvait être due à une insuffisance de réactif. En effet, les proportions indiquées par TAUSZ se rapportent au dosage des éthyléniques dans les essences naturelles de pétrole, qui en contiennent très peu.

On peut calculer, d'une façon approchée, la quantité de sel mercurique nécessaire, d'après la valeur de l'indice de Br. Il est inutile de se préoccuper dans ce cas ni de la grandeur moléculaire, ni du nombre des doubles liaisons dans la molécule de l'éthylénique. Il suffit d'établir l'équivalent de Br₂ en acétate mercurique.

D'après BALBIANO (loc. cit.) l'action d'une solution aqueuse d'acétate mercurique sur les composés à double liaison éthylénique, se ferait, à la température du bain-marie, suivant les réactions ci-dessous :



On voit, d'après ces équations, que la formation d'un complexe (réaction 1) consomme 1 mol. d'acétate mercurique par double liaison, l'oxydation en

glycol (réaction 3), 2 molécules et l'oxydation en aldéhyde ou en cétone avec rupture de la double liaison (réaction 4), 4 molécules de ce sel. La formation d'acide demanderait 7 molécules d'acétate mercurique par double liaison. Comme $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg} = 318$ est environ le double de $\text{Br}_2 = 160$, on voit que pour la première réaction, il faut une quantité d'acétate mercurique double de la quantité de brome qui peut être fixée par la double liaison; pour la deuxième réaction, il faut 4 fois cette quantité et pour la troisième réaction : 8 fois; dans le cas de la formation d'acide ; 14 fois.

En réalité, toutes ces réactions peuvent avoir lieu simultanément. Nous avons constaté qu'en employant un grand excès d'acétate mercurique, on arrive à détruire complètement tous les composés non-saturés, même dans une essence comme la nôtre, qui en contient environ 50 %, pour la plupart hydroaromatiques. Pour arriver à ce résultat, il faut un poids d'acétate mercurique 8 fois plus grand que le poids de brome que fixerait la même prise d'essai, ce qui correspond, en moyenne, à la réaction (4).

En pratique, nous opérons sur 25 cm³ d'essence, auxquels nous ajoutons un poids d'acétate mercurique égal à 1,5 fois la valeur de l'indice de brome, sous forme d'une solution aqueuse à 6 %. Nous avons constaté que cette quantité était suffisante, mais qu'elle était aussi nécessaire.

Voici un exemple : la fraction analysée, de couleur jaune, donne I. Br = 73; 25 cm³ sont traités par $73 \times 1,5$, soit environ 110 g. d'acétate mercurique dissous dans 1.800 cm³ d'eau et 15 à 20 cm³ d'alcool. Après 8 h. de chauffage au bain-marie, on



Fig. 2

Sur la constante de perte de l'appareil.

Nous avons vu que TAUSZ conseille de déterminer, dans chaque opération, une « constante de perte » de l'appareil en effectuant un essai à blanc. Cette détermination complique sa méthode; de plus la perte en hydrocarbure constatée dans l'essai à blanc, ne doit pas correspondre à la perte réelle durant la réaction avec le sel mercurique. En effet, dans l'essai à blanc, les hydrocarbures initiaux sont simplement chauffés pendant 8 heures, tandis qu'ils disparaissent très vite par action du sel mercurique. Les chances de perte par volatilité sont donc plus grandes dans l'essai à blanc, et comme les éthyléniques se trouvent en général dans les parties les plus volatiles, on voit que la constante de perte ainsi trouvée risque d'être trop élevée. Nous avons renoncé à sa détermination, mais par

distille à la vapeur d'eau. On recueille dans une ampoule analogue à celle de la fig. 2, où on effectue les lavages, les décantations et la lecture des volumes. L'essence entraînée et lavée est incolore et son I. Br=5. Donc l'élimination des éthyléniques a été pratiquement complète. Dans toutes les analyses ultérieures, nous avons vérifié si l'élimination des éthyléniques était complète en déterminant I. Br du résidu; dans tous les cas, en employant les proportions de réactif indiquées, la valeur de I. Br. a varié de 5 à 7 seulement. C'est de la technique ci-dessus que nous nous sommes servis le plus souvent pour le dosage des éthyléniques.

contre, nous avons pris toutes les précautions nécessaires pour éviter les pertes d'hydrocarbures par volatilité : agitation préalable, pendant 10 à 15 minutes, à froid et dans un ballon bien bouché de l'essence avec le réactif mercurique afin de combiner les éthyléniques volatils; condensation ultérieure par un réfrigérant à reflux, à circulation d'eau glacée, surmonté d'une allonge entourée d'un mélange de neige carbonique et alcool. Dans ces conditions, les pertes par volatilité sont négligeables.

4. Dosage des éthyléniques au moyen de l'ozone.

MOLINARI (80) a le premier proposé, en 1906, l'utilisation de l'ozone pour doser les hydrocarbures non saturés à liaison éthylénique. L'accroissement de poids dû à la fixation d'ozone par un éthylénique, rapporté à 100, a été appelé par cet auteur « indice d'ozone ». Cette méthode a été utilisée dans l'analyse des essences de cracking par R. KOETSCHAU (81).

Mais l'ozone donne non seulement des ozonides normaux par fixation de O_3 sur chaque double liaison, mais aussi des peroxydes d'ozonides et ceci dans une proportion qui dépend de la substance, de la durée de l'ozonisation, de la teneur en O_3 de l'oxygène ozonisé utilisé. Ce fait enlève toute valeur à l'indice d'ozone. L'établissement des courbes d'ozonisation proposées par G. BRUS et PEYRES-BLANQUES (82) qui permettent d'arrêter la réaction à la formation de l'ozonide normal, permettent par

(80) MOLINARI, *Ber.*, 1906, t. 39, p. 2737.

(81) R. KOETSCHAU, *Z. angew. Chem.*, 1922, t. 35, p. 509.

(82) G. BRUS et PEYRES-BLANQUES, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 501 et p. 685.

contre d'éviter cette cause d'erreur et d'évaluer la non-saturation de la molécule. Mais, de même que tous les indices de non-saturation, l'indice d'ozone ne peut servir à déterminer le pourcentage d'un composé non-saturé dans un mélange que si l'on connaît son poids moléculaire.

L'ozone a été utilisé en outre par N. DANAÏLA, A.-V. ANDREI et E. MELINESCU (83) pour doser, par élimination, les hydrocarbures à double liaison. A cet effet, la prise d'essai (35-40 cm³) est introduite dans un vase absorbant, au-dessus d'une couche de HOK à 30 %, qui a pour but de décomposer les ozonides aussitôt après leur formation. On refroidit à —10° ou à —15° et on fait passer un courant d'oxygène ozonisé titrant de 1 à 3 % d'O₃, pendant 6 h., en maintenant la température à —10°. On transvase ensuite dans un ballon à distiller, on entraîne à la vapeur d'eau les produits non attaqués, on les lave avec une solution de HOK à 30 %, puis 4 fois au bisulfite à 15 %, et finalement à l'eau, puis on les sèche sur Cl₂Ca. La différence de volume donne le volume d'éthyléniques.

L'application de cette méthode à des mélanges synthétiques a donné aux auteurs de bons résultats.

Nous n'avons pas eu l'occasion de l'appliquer à nos essences de craquage, la méthode à l'acétate mercurique nous ayant donné satisfaction.

5. Dosage des éthyléniques par le chlorure de soufre.

L'action de Cl₂S₂ sur les composés non-saturés a

(83) N. DANAÏLA, A. V. ANDREI et E. MELINESCU, *Ann. Mines de Roumanie*, 10 mars 1924, p. 129-138.

été étudiée par E. LORAND (84). W.-F. FARAGHER, J.-C. MORRELL et J.-M. LEVINE (85) l'ont utilisée dans leur méthode d'analyse des essences de cracking pour éliminer les hydrocarbures non-saturés.

Une méthode de dosage des hydrocarbures éthyléniques des essences de cracking au moyen de ce réactif a été indiquée également par S.-S. NAMETKINE et V. ZABOROVSKAJA (86). Elle consiste à faire agir, à froid, sur 50 cm³ d'échantillon à analyser, 15 cm³ de ClS₂. Après repos de 12 h., on détruit par HONa l'excès de chlorure de soufre et on entraîne à la vapeur les hydrocarbures n'ayant pas réagi. Par différence de volume, on a, comme précédemment, la teneur en éthyléniques.

Les auteurs prétendent obtenir avec cette méthode une précision de 0,2 à 0,3 %.

II. — DOSAGE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES.

Les principales méthodes chimiques qui ont été proposées pour le dosage des hydrocarbures aromatiques sont les suivantes :

1. *Absorption par les acides sulfuriques fumants, le mélange sulfo-nitrique ou l'acide nitrique fumant.*

Ces réactifs, utilisés depuis longtemps, dissolvent bien les hydrocarbures aromatiques à l'état d'acides sulfoniques ou de dérivés nitrés, mais ils peuvent attaquer également les hydrocarbures sa-

(84) E. LORAND, *Ind. Eng. Chem.*, 1927, t. 19, p. 733.

(85) W. F. FARAGHER, J. C. MORRELL et J. M. LEVINE, *Ind. Eng. Chem., Analytical Ed.*, vol. 2, n° 1, 1930, p. 18-24.

(86) S. S. NAMETKINE et V. ZABOROVSKAJA, *J. Prikl. Chim.*, 1936, t. 9, n° 3, p. 555.

turés, surtout ceux ayant des atomes de C tertiaires.

2. Méthode aux formolites.

A. NASTJUKOFF (87) a proposé, en 1904, la formation des « formolites » pour le dosage des hydrocarbures non-saturés cycliques.

En présence de SO_2H_2 concentré et de formol, les hydrocarbures cycliques non-saturés (aromatiques et hydroaromatiques) donnent des précipités insolubles, appelés par l'auteur « formolites ». Ni les hydrocarbures saturés cycliques, ni les hydrocarbures saturés et non-saturés acycliques, ne donnent cette réaction, qui est caractéristique des hydrocarbures *cycliques et non-saturés*.

Après réaction, on verse dans de l'eau glacée, on neutralise à l'ammoniaque et on filtre le précipité. Son poids, rapporté à 100, est appelé « indice de formolite ». Pour avoir le poids des hydrocarbures ayant réagi, on multiplie le poids du précipité par 4/5.

Cette méthode a été reprise par différents auteurs. Mais la composition inconnue et variable des précipités appelés « formolites » l'empêche d'être utilisée quantitativement.

3. Absorption par l'acide sulfurique à 98,33 %.

N. DANAÏLA, A. V. ANDREI et E. MELINESCU (88) ont proposé pour le dosage des hydrocarbures aromatiques l'acide sulfurique de température d'ébul-

(87) A. NASTJUKOFF, C., 1904, t. II, p. 1042; (1909, t. II, p. 2052; 1911, t. I, p. 1511.

(88) N. DANAÏLA, A. V. ANDREI et E. MELINESCU, *Ann. Mines de Roumanie*, 1924, n° 3, p. 65 et n° 5 p. 129.

lition maximum (98,33 % de SO_3H d'après les auteurs). Cet acide ne contient pas de SO_3 libre et n'attaque pas les hydrocarbures saturés. Il dissout, par contre, complètement les aromatiques.

On emploie 3 vol. d'acide pour 1 vol. d'essence, on agite 1/2 heure en refroidissant. La contraction de volume, rapportée à 100, donne le pourcentage des aromatiques.

Nous nous sommes servis de ce réactif pour le dosage des hydrocarbures aromatiques, en lui ajoutant 2 à 3 % de sulfate d'argent, pour empêcher la dissolution des hydrocarbures saturés dans l'acide chargé d'aromatiques (89, 90).

III. — DOSAGE DES HYDROCARBURES ACYCLIQUES SATURÉS ET DES CYCLANES.

Ces hydrocarbures restent comme résidu après enlèvement des hydrocarbures éthyléniques et aromatiques.

La détermination des proportions relatives des hydrocarbures de ces deux séries présente de grandes difficultés à cause de leur caractère chimique saturé analogue.

Rappelons ici les propriétés physiques auxquelles on peut recourir pour doser quantitativement ces deux groupes d'hydrocarbures.

C'est d'abord la T.C.D. de CHAVANNE et SIMON (loc. cit., p. 46), la densité et l'indice de réfraction dont se sont servis CARRIÈRE et LAUTIÉ (loc. cit., p. 50) permettent également de doser ces deux

(89) KATTWINKEL, *Chem. Ztg.*, 1925, t. 49, p. 57; *Brennstoff-Chemie*, 1927, t. 8, p. 353.

(90) MANNING et SCHERPHERD, *Chem. Abs.*, 1931, t. 25, p. 396.

classes d'hydrocarbures dans des fractions de distillation suffisamment étroites.

L'emploi de SO_2 liquide (Edeleanu) permet de séparer les cyclanes des acycliques, mais seulement dans le cas où la proportion des premiers ne dépasse pas 25 % du mélange (Moore, Morrell et Egloff, loc. cit., p. 45).

Parmi les méthodes chimiques, les acides sulfurique et nitrique fumants sont à rejeter, car ils attaquent les carbures de deux séries en même temps.

La propriété chimique par laquelle ces deux séries d'hydrocarbures se distinguent le plus et qui permet leur séparation, et la déshydrogénation sélective des hydrocarbures cyclohexaniques sur des métaux divisés, à 300° .

On peut effectuer cette déshydrogénation sur Ni à $300-350^\circ$, suivant Sabatier-Senderens (91). L'inconvénient de cette méthode est qu'une partie du cyclohexane se transforme en CH_4 sous l'action de l'hydrogène, formé comme l'ont montré ces auteurs, d'après la réaction :



Zelinsky (92) a effectué la déshydrogénation du cyclohexane et de ses homologues, comme aussi celle du cyclohexène et des cyclo-hexadiènes, du diméthyl-cyclohexène, du menthène et du dihydronaphtalène sur Pt ou Pd en poudre, vers 300° . Il a constaté que la déshydrogénation se fait beau-

(91) SABATIER et SENDERENS, *Ann. Ch.*, (8), 1905, t. 4., p. 363.

SABATIER et GAUDION, *C. R.*, 1919, t. 168, p. 670.

(92) ZELINSKY. *Ber.*, 1911, t. 44, p. 3121; 1912, t. 45, p. 3678; 1923, t. 56, p. 787 et p. 1249; 1924, t. 57, p. 1066; 1925, t. 58, p. 1231 et p. 1292; 1926, t. 59, p. 2580.

coup mieux sur Pt ou Pd que sur Ni (93), sans dépôt de C et sans dégagement de CH_4 . Tous les composés ci-dessus sont ainsi convertis en aromatiques.

TAUSZ (94) a, au contraire, signalé que le Ni se prêterait mieux que le Pd à la déshydrogénation sélective.

ZELINSKY (95) a montré également que cette déshydrogénation sur Pt ou Pd est caractéristique du cycle hexaméthylénique, et que les naphthalènes tétra, penta et hepta-méthyléniques ne subissent aucune action à 300° . On peut ainsi les différencier de la série cyclo-hexanique.

N. DANAÏLA, ANDREI et MELINESCU (96) ont dosé le cyclohexane dans le résidu restant après enlèvement des éthyléniques et des aromatiques, en le transformant, par déshydrogénation sur Ni à 300° , en benzène. Pour tenir compte du cyclohexane transformé en CH_4 , ils ont augmenté le poids du benzène obtenu d'un tiers, suivant la réaction ci-dessus.

Le benzène formé est dosé par absorption dans SO_2H_2 à 98,33 %. Le résidu est constitué par les hydrocarbures acycliques saturés et, éventuellement, par les penta- et hepta-méthyléniques.

R. STRARFORD (97) a également déshydrogéné les divers homologues du cyclohexane sur Pd et a obtenu les composés benzéniques correspondants.

A. SUNDGRÉN (98) enfin, a dosé les hydrocarbu-

(93) ZELINSKY, *Ber.*, 1923, t. 56, p. 1249.

(94) TAUSZ *Chem. Ztg.* 1913. t. 37, p. 334.

(95) ZELINSKY, *Ber.* 1912, t. 45, p. 3678; *Ber.* 1924, t. 57, p. 42.

(96) DANAÏLA, ANDREI et MELINESCU, *loc. cit.*, n° 6, p. 171.

(97) R. STRARFORD. *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.*, 1929, p. 354.

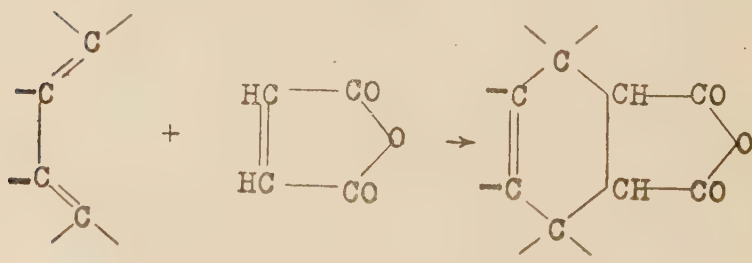
(98) A. SUNDGRÉN. *Ann. off. Nat. Comb. Liq.*, 1930, p. 134.

res hydroaromatiques par déshydrogénation à 300° sur amiante platinée.

Pour l'identification des carbures hydroaromatiques et hydronaphtaléniques contenus dans nos produits de cracking de la colophane, nous avons utilisé la méthode de déshydrogénation sur amiante platinée à 300°, suivant les indications de ZELINSKY et BORISOFF (99). Plus tard, nous avons utilisé le Pt déposé sur charbon actif, qui a été trouvé plus actif que l'amiante platinée (100). Nous avons obtenu de bons résultats, en faisant passer les hydrocarbures à un très faible débit (1-2 gouttes/minute).

IV. — DOSAGE DES DIÈNES

Les hydrocarbures di-éthyléniques, peuvent être présents dans les essences de cracking. Leur dosage peut avoir de l'importance, car on les rend en général responsables de la formation des gommages pendant le stockage des essences. On a essayé de doser les diènes dont les doubles liaisons sont conjuguées, par condensation avec l'anhydride maléique, suivant la réaction de O. DIELS et K. ADLER (101). Ces auteurs ont montré que l'anhydride maléique réagit sur les composés à doubles liaisons conjuguées suivant le schéma :



(99) ZELINSKY et BORISOFF. *Ber.*, 1924, t. 57, p. 150.

(100) H. KAFFER. *Ber.*, 1924, t. 57, p. 1261.

H.-P. KAUFFMANN (102) a appliqué cette réaction au dosage des doubles liaisons conjuguées dans les corps gras et les huiles essentielles, et défini leur « indice de diène » (103).

S.-S. KURTZ et C.-E. HEADINGTON (104) l'ont appliquée en outre pour le dosage en volume des hydrocarbures à doubles liaisons conjuguées dans les essences de pétrole bouillant au-dessous de 200°. Ces auteurs opèrent de la façon suivante :

600 cm³ d'essence sont traités dans un ballon de 1 litre surmonté d'un très bon réfrigérant à reflux, par 60 g. d'anhydride maléique fraîchement distillé. On chauffe pendant 1 heure sur un bain de vapeur, en refroidissant le réfrigérant à —10°. La réaction est complète après 1 heure de traitement. On laisse alors refroidir, on décante la couche d'hydrocarbures et l'anhydride resté dans le ballon est dissous par une quantité suffisante de solution de HONa à 10 %. Cette solution est ajoutée aux hydrocarbures dans une ampoule à décantation de 1 litre, puis on agite doucement, on laisse reposer et on décante. On ajoute ensuite aux hydrocarbures 100 cm³ de solution de HONa à 10 %, on agite, décante, puis on lave deux fois avec 100 cm³ d'eau. La diminution de volume de l'essence indique sa teneur en diènes. On retrans-

(101) O. DIELS et K. ADLER, *Ber.*, 1929, t. 62 B, p. 2081; *Ann.*, 1928, t. 460, p. 98.

Voir aussi l'étude d'ensemble de R. DELABY, La synthèse diénique selon DIELS et ADLER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, t. 4, p. 765. et pour les applications analytiques de la diénumétrie : S. SABETAY et Y.-R. NAVES, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1937, t. 4, p. 2105.

(102) H.-P. KAUFFMANN, *Ber.* 1937, t. 70, p. 903 et 908.

(103) Voir aussi : S.-F. BIRCH et W.-D. SCOTT, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, t. 24, p. 49.

(104) S.-S. KURTZ et C.-E. HEADINGTON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, t. 9, p. 21.

che de la diminution précédente celle correspondant aux pertes de manipulation déterminées par un essai à blanc; celles-ci ont été trouvées égales à environ 1 %.

Nous avons essayé d'appliquer ce mode opératoire à une essence de cracking de la colophane, ayant un indice de Br. de 71, 60 cm³ de cette essence ont été traités dans un petit ballon de 100 cm³ par 22 g. d'anhydride maléique. On bouche bien et on agite pour dissoudre, puis on laisse au repos pendant 24 h. pour faire réagir autant que possibles les composés volatils, avant chauffage. On porte ensuite pendant 1 heure sur bain-marie, le ballon étant surmonté d'un bon réfrigérant continué par un condenseur refroidi par un mélange neige carbonique et alcool.

Nous avons remarqué après refroidissement, une abondante formation de produits insolubles, entraînant presque une prise en masse. Ce fait semblerait indiquer une forte proportion de diènes dans notre essence, mais nous avons été surpris de constater que ces produits étaient très difficilement solubles dans la lessive de soude à 10 %; aussi n'ayant pu approfondir cette réaction, nous ne l'avons pas utilisée dans nos analyses.

Toutefois, nous signalons les deux techniques suivantes que nous avons utilisées et qui nous ont donné des résultats comparables :

a) 10 cm³ d'essence sont dissous dans 25 cm³ de toluène pur et sec; on ajoute 5 g. d'anhydride maléique fraîchement distillé. On agite pour dissoudre et, après un contact de 24 h., on chauffe au bain-marie pendant 2 h. Après refroidissement, on décante les hydrocarbures dans une ampoule à dé-

cantation graduée, on les lave plusieurs fois avec une solution de HONa à 10 %, puis avec de l'eau distillée. La diminution de volume, rapportée à 100 cm^3 , donne le pourcentage des diéthyléniques conjugués.

b) Après formation du composé d'addition, on entraîne à la vapeur d'eau la fraction d'essence qui n'a pas réagi, et on mesure son volume. Par différence avec le volume de la prise d'essai, on obtient le volume des diènes combinés à l'anhydride maléique.

TROISIEME PARTIE

CRACKING DES COLOPHANES

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE

1. Appareillage.

Dans nos essais, nous avons opéré uniquement à la pression atmosphérique et en phase vapeur. L'appareil, représenté par la fig. 3, comporte les parties suivantes :

Une ampoule en cuivre -1-, d'une contenance d'environ 1,5 l, dans laquelle on met la colophane, et qui est entourée d'un bain de paraffine. La colophane est fondue et amenée à une température de 150° environ, en maintenant constante la température du bain de paraffine (à env. 160°). Le réglage du débit de la colophane fondue se fait par un robinet à pointeau -2-. L'ampoule est reliée au tube de craquage par un regard en verre épais -3-, permettant d'observer l'écoulement du liquide et de régler son débit.

Le tube de craquage -4- est un tube en fer de 90 cm de long et de 3,7 cm. de diamètre intérieur. On y dispose le catalyseur sur une longueur d'en-

viron 50 cm. Le volume occupé par le catalyseur est d'environ 0,6 l. Le tube est chauffé par une rampe à gaz.

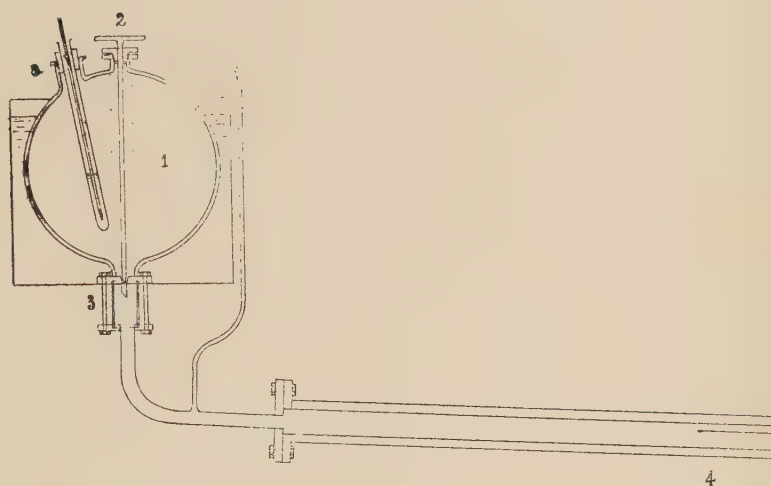
La température est prise à l'aide d'une pince thermoélectrique -5- qui plonge jusqu'au milieu du tube, au centre de la masse catalytique.

A la sortie du tube les produits craqués se condensent partiellement et sont recueillis dans le ballon -6-, les produits plus volatils traversent un serpentin -7- refroidi par de l'eau glacée, puis deux ballons, -8-, refroidis par un mélange de glace et de sel. On récolte dans tous les récipients les produits liquides.

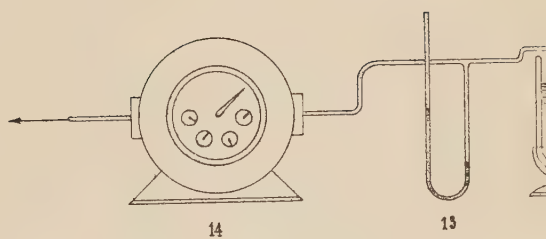
Les produits non condensés traversent ensuite une colonne remplie de Cl_2Ca -10- pour retenir la vapeur d'eau qui pourrait obstruer les tubes suivants, un débitmètre -12-, puis deux tubes -11- plongeant dans un mélange de neige carbonique et d'alcool, où se condensent les liquides très volatils et les gaz facilement liquéfiables.

Les gaz non-condensés passent dans un compteur totalisateur -14-, et sont ensuite recueillis dans un gazomètre -15-. Entre le tube 11 et le compteur se trouve intercalé un manomètre à eau -13-, qui indique la pression des gaz dans l'appareil. Cette pression, qui est d'environ 3 à 4 cm. d'eau, provient du poids de la cloche du gazomètre.

Une grosse difficulté a été de maintenir constant le débit de la colophane fondue. Après avoir essayé plusieurs procédés, nous avons adopté le robinet à pointeau représenté par la fig. 4, qui nous a donné satisfaction. Ce robinet a un pas de vis de 1 mm., le pointeau est long et très effilé, de sorte qu'on peut faire varier très lentement le dé-



gazomètre



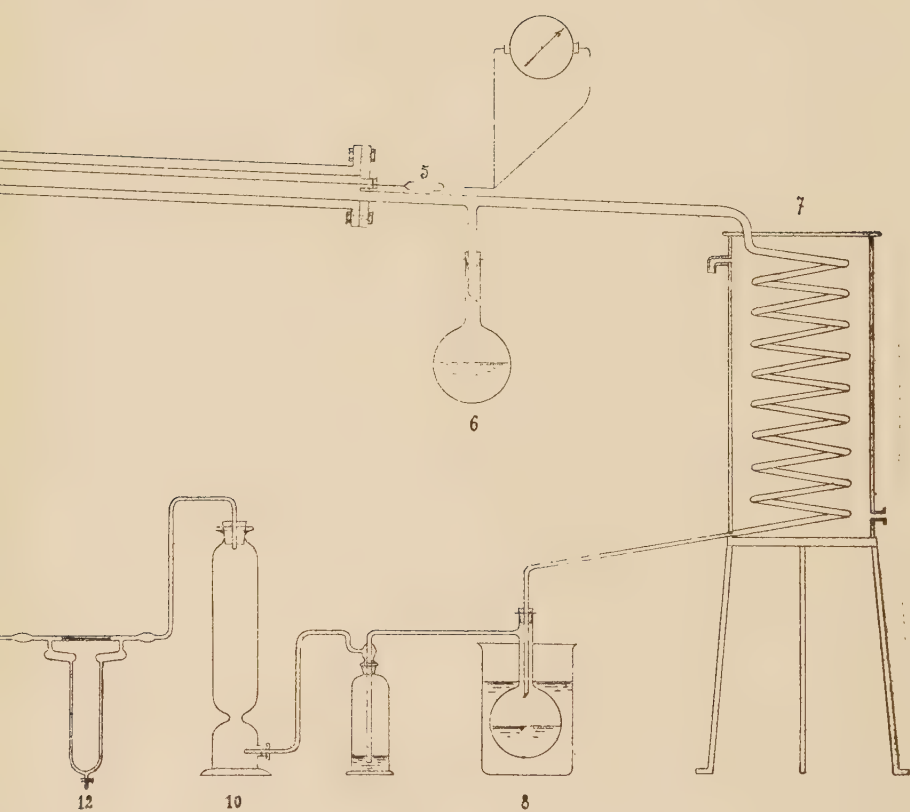


Fig. 3.

bit. Pour le maintenir constant, il faut maintenir constante la température de la colophane fondue.

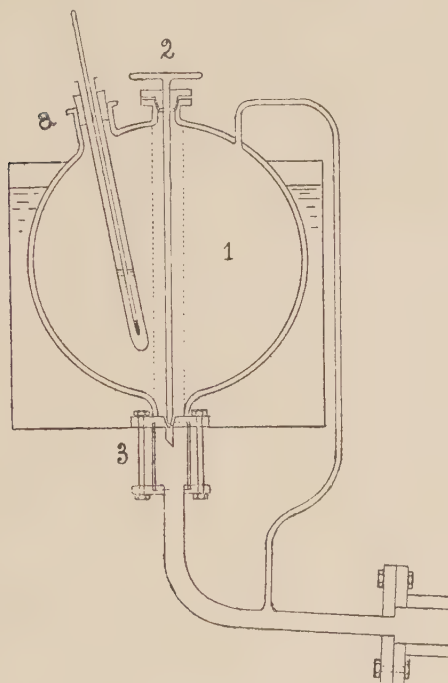


Fig. 4.

Une grille en toile de cuivre protège l'orifice d'entrée du robinet contre les impuretés solides qui pourraient l'obstruer.

2. Les Catalyseurs.

Nous avons utilisé dans nos recherches divers catalyseurs. En premier lieu, du Cu réduit, préparé suivant SABATIER, par réduction de l'oxyde obtenu par précipitation à chaud d'une solution de SO_4Cu par une solution de HOK .

Nous avons employé également un mélange de cuivre et d'alumine préparé de la manière suivante : On précipite ensemble les hydroxydes de Cu et d'Al, en traitant une solution de sulfate de cuivre et de sulfate ou d'acétate d'aluminium par la potasse à l'ébullition. Après plusieurs lavages, d'ailleurs pénibles, du précipité, celui-ci est séché, puis réduit à basse température par un courant d'hydrogène dans le tube de catalyseur lui-même.

Nous avons utilisé fréquemment de la toile de cuivre fine, disposée sous forme de rouleaux très serrés. Cette toile est d'abord oxydée dans le tube de cracking, par un courant d'oxygène vers 600°, puis l'oxyde formé, qui conserve la forme de la toile primitive, est réduit par un courant d'hydrogène vers 300-350°; la surface du catalyseur est ainsi très grande.

Nos essais nous ont montré que le catalyseur avait une grande influence sur les proportions respectives des produits obtenus. Ainsi, à 700°, un cuivre très actif peut notamment provoquer la gazéification d'environ la moitié de la colophane par un seul passage, ce qui diminue le rendement en fraction liquide bouillant entre 30-200°. Aussi nous avons indiqué en tête de chaque essai, le mode de préparation du catalyseur utilisé.

Nous avons remarqué également que l'activité d'un catalyseur fraîchement préparé décroît assez vite au cours d'une opération. Au début, il possède une grande activité, qui se traduit par une forte production de gaz et probablement aussi de charbon. Par la suite, son activité diminue et une des causes de cette diminution est la formation du dépôt charbonneux qui l'enrobe. Ainsi, dans un de nos essais, en maintenant constante la tempéra-

re et le débit de la colophane fondue à 550° et 35 g/h., nous avons observé un dégagement gazeux de :

66 cm³ de gaz par minute, au début de l'opération.

45 cm³ de gaz par minute, après 5 h., de marche.

33 cm³ de gaz par minute, après 10 h. de marche.

3. Marche d'une opération.

Nous allons décrire la marche d'une opération de cracking de la colophane et le traitement des produits obtenus.

On charge l'ampoule en cuivre par l'orifice -a-, avec de la colophane finement concassée. On allume les brûleurs à gaz sous le bain de paraffine et on règle la température de celui-ci à environ 160°, pour fondre la colophane. En même temps, on commence à chauffer le tube de craquage contenant le catalyseur, et on règle sa température, qui est prise par un couple thermoélectrique. On ferme l'orifice -a- avec un bouchon portant un thermomètre qui plonge dans la colophane fondue et lorsque celle-ci est à la température d'environ 150°, on ouvre le robinet à pointeau, en réglant le débit à 20, 30 ou 40 gouttes par minute, suivant le cas.

Nous avons opéré le plus souvent à partir de 1 kg. de colophané, à des températures de 500, 600 ou 700° et avec des débits allant de 100 à 200 g. par heure. Une opération dure dans ces conditions, avec la mise en marche et l'arrêt, entre 7 et 12 heures.

Au début de notre travail, nous opérons avec un débit plus faible, environ 50 g/h. Mais nous avons reconnu ensuite qu'il était préférable d'opérer avec

un plus grand débit et de renvoyer les produits incomplètement craqués sur le catalyseur.

On réunit ensemble les liquides condensés dans les ballons 6 et 8, soit environ 600 à 700 g. d'un liquide noir ressemblant à un pétrole non raffiné. Le condenseur -11- à neige carbonique est mis en communication avec un gazomètre à eau et on le laisse revenir à la température ordinaire. On extrait ainsi les gaz lourds, en C_3 et C_4 saturés et non-saturés. Il reste un liquide très léger et très mobile, d'une odeur pénétrante, qu'on réunit au liquide principal. On pèse ensemble tous les liquides ainsi réunis.

La quantité de gaz recueillie dans le gazomètre varie beaucoup avec les conditions de craquage. Elle augmente fortement avec la température, avec la durée de contact et avec l'activité du catalyseur. A partir de 1 kg. de colophane, nous avons obtenu environ 600 litres de gaz à 700° avec un catalyseur très actif, et 200 litres seulement avec un catalyseur moins actif et à 600° .

Le liquide brut obtenu est soumis à la distillation avec une colonne Crismer de 20 cm. de hauteur. On recueille les produits passant jusqu'à 200° dans un ballon refroidi par un mélange de glace et de sel, pour condenser les parties très volatiles. On décante l'eau acide et on pèse l'essence obtenue. C'est sur cette essence, à laquelle on réunira les fractions analogues provenant des passages ultérieurs sur le catalyseur, qu'ont porté toutes les déterminations physiques et chimiques.

Le résidu après 200° est craqué par un nouveau passage sur le catalyseur dans les mêmes conditions de température et de débit; les produits bouillant au-dessous de 200° sont séparés de l'eau, pe-

sés et ajoutés à ceux obtenus au premier passage. Le deuxième résidu après 200°, s'il n'est pas trop visqueux, est craqué à nouveau. Dans le cas contraire, il faut le séparer des produits trop polymérisés qui risqueraient de boucher l'orifice d'écoulement ou de remplir le tube de charbon. Dans ce but, on sépare par distillation les produits distillables, qu'on fait repasser dans le tube de craquage exactement dans les mêmes conditions que précédemment. Il reste dans le ballon un brai dur et cassant.

Comme on le voit, notre mode opératoire diffère beaucoup de la technique utilisée dans le cracking industriel des pétroles. Notre appareillage ne nous a pas permis d'étudier l'influence de la pression et des débits élevés, ni de réaliser la circulation continue des produits lourds dans les tubes de cracking, après desessenciement. Il nous a permis toutefois, comme nous allons le voir, de préciser divers points du cracking des colophanes.

CHAPITRE II

RESULTATS DU CRACKING DE LA COLOPHANE SUR CUIVRE A 600°

1. — Bilan de l'opération.

Plusieurs essais préliminaires effectués à des températures différentes, avec différents débits et en présence de catalyseurs différents, nous ont permis d'établir les conditions dans lesquelles le rendement en fraction liquide 30°-200° est le meilleur. Le but du cracking étant précisément l'obtention de cette fraction légère, nous exposerons d'abord les résultats d'une opération effectuée dans les conditions optima. Nous indiquerons dans le chapitre suivant les résultats obtenus dans d'autres conditions expérimentales.

Résultats :

Colophane : 1000 g.

Catalyseur : Rouleau de toile de Cu, oxydé à 600° par un courant d'oxygène, puis réduit à 350° par un courant d'hydrogène pendant 4 heures.

Température : 600°

Débit de la colophane fondue : 150 g/h.

1^{er} passage. — Un premier passage sur le catalyseur a donné les résultats suivants, rapportés à la colophane :

Gaz : 245 l. (p. s. 1,10)	= 269,5 g. soit 27 %
Liquide	710,0 g. soit 71 %
Charbon et pertes	20,5 g. soit 2 %
	1,000 g. » 100 %

La distillation du liquide a fourni .

Eau	7 g. soit 0,7 %
Fraction éb. 30-200°	191 g. » 19,1 %
Fraction éb. > 200°	512 g. » 51,2 %
	710 g. » 71,0 %

2° *passage*. — Les 512 g. de la fraction éb. > 200 obtenus dans le premier passage ont été repassés sur le catalyseur à la même température et au même débit; les produits suivants ont été obtenus :

Gaz: 90 l. de poids spécifique 1,10=	99 g. soit 9,9 %
Liquide	370 g. » 37,0 %
Charbon et pertes	43 g. » 43 %
	512 g. 51,2 %

La distillation du liquide nous a fourni 23 g. passant entre 30° et 200°, soit 2,3 % par rapport à la colophane primitive.

3° *passage*. — Le résidu de la distillation précédente a été distillé dans une colonne pour séparer les huiles des produits trop polymérisés et la fraction 200°-360°, soit 255 g., a été craquée une troisième fois. On a obtenu :

Gaz: 25 l. de poids spécifique 0,9=	22,5 g. soit 2,25 %
Liquide	222,5 g. » 22,25 %
Charbon et pertes	10,0 g. » 1,00 %
	255,0 g. » 25,5 %

La distillation de ce dernier liquide nous a four-

ni encore 10 g. passant entre 30 et 200°, soit 1 % de la colophane initiale.

Bilan :

En totalisant les résultats ci-dessus, on voit que 1.000 g. de colophane ont donné, après trois passages sur toile de Cu à 600°, les produits suivants :

Gaz : 245+90+25	=	360 l. ou	
269,5+99+22,5	=	391 g. soit	39,1 %
Eau	=	7 g. »	0,7 %
Fraction 30-200° :			
191+23+10	=	224 g. »	22,4 %
Fraction Eb. >200°	=	210 g. »	21,0 %
Brai	=	90 g. »	9,0 %
Charbon et pertes	=	78 g. »	7,8 %
			1.000 g. » 100,0 %

II. — Analyse des gaz.

Les gaz ont été analysés avec un appareil de HAHN.

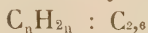
Premier passage

CO ₂	=	11,3 %
C _n H _{2n}	=	16,2 %
CO	=	5,5 %
H ₂	=	14,0 %
C _n H _{2n+2}	=	53,0 %
		100,0 %

« Ethane » dans les

C _n H _{2n+2}	6 %
CH ₄	47 %

Formule moyenne des



Recherche de l'acétylène: néant

Deuxième pasasge

CO ₂	=	5,8 %
C _n H _{2n}	=	15,8 %
CO	=	8,4 %
H ₂	=	16,5 %
C _n H _{2n+2}	=	53,5 %
		100,0 %

« Ethane » dans les

C_nH_{2n+2}

6 %

CH₄

47,5 %

Formule moyenne des

C_nH_{2n}: C_{9,7}

Recherche de l'acétylène: néant

Troisième passage

CO ₂	=	4,2 %
C _n H _{2n}	=	15,6 %
CO	=	7,0 %
H ₂	=	24,0 %
C _n H _{2n+2}	=	49,2 %
		100,0 %

« Ethane » dans les

C_nH_{2n+2}

1 %

CH₄

48,2 %

Recherche de l'acétylène: néant

Dans ces analyses CO₂ et CO ont été respectivement caractérisés et dosés par absorption par une lessive de HOK à 30 % et par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal, H₂, par combustion à 300° sur OCu et mesure de la contraction de volume, et les hydrocarbures saturés par combustion sur OCu à 700°.

Le méthane (Eb. -164°) a été identifié dans le mélange gazeux non condensé par l'oxygène liquide (-182°), contenant H_2 et CO. La proportion d'homologues supérieurs de CH_4 a été exprimée en « éthane », comme nous l'avons exposé p. 39 : la différence avec la proportion de C_nH_{2n+2} donne approximativement celle de CH_4 .

Parmi les éthyléniques C_nH_{2n} nous avons identifié l'éthylène C_2H_4 et le propène C_3H_6 par leurs dibromures.

Le mélange de bromures, obtenu par barbotage des gaz dans du brome, a été lavé, séché et distillé sous le vide de la trompe d'eau. Nous avons ainsi obtenu deux fractions dont les constantes correspondent assez bien à celles des dibromures d'éthylène et de propène, comme l'indique le tableau ci-dessous :

	Eb.	d.	n
Dibromure d'éthylène :			
$C_2H_4Br_2$:			
Constantes :	$131^{\circ}6$	2,178	1,53789
Valeur trouvée :	$130-134^{\circ}$	2,080	1,52900

Dibromure de propène :

$C_3H_6Br_2$:			
Constantes :	$141^{\circ}6$	1,946	—
Valeur trouvée :	$139-144^{\circ}$	1,973	1,5220

Un dosage des hydrocarbures C_nH_{2n} par la méthode décrite p. 40, nous a montré que la formule moyenne de ces gaz est en $C_{2,6}$, ce qui correspond à 60 % de propène et à 40 % d'éthylène.

La richesse en C des gaz après élimination de CO_2 et de CO (mélange de H_2 , de C_nH_{2n+2}) a été déterminée par une analyse à la colonne de Van

Dyck, effectuée au Laboratoire des Raffineries de pétroles de Pauillac :

On a trouvé :

C ₄	néant.
C ₅	13,9 % en volume.
plus légers	86,1 % en volume.

Le pouvoir calorifique des gaz bruts a été trouvé égal à 7.393 cal./m³.

III. — Analyse de la fraction 30-200°

Nous allons étudier ici la fraction 30-200° en vue d'identifier et de doser certains de ses constituants.

L'isolement et l'identification de composés définis dans un mélange aussi complexe que celui de l'essence 30-200° demande une assez grande quantité de substance.

Nous avons donc effectué plusieurs opérations, identiques à celle qui vient d'être décrite (à 600° sur rouleaux de toile de Cu, avec un débit horaire de 150 g. de colophane fondue). Les fractions 30-200° de chacune d'elles ont été réunies. Nous avons obtenu ainsi 1.250 g. de cette essence. Avant toute détermination, nous avons éliminé les acides contenus dans la fraction 30-200° par 3 lavages avec une lessive de soude diluée. Ces acides seront étudiés plus loin. Ils ont été régénérés de leur solution alcaline par ClH et extraits par 4 à 5 épuisements à l'éther; leur proportion est de 8,7 %. L'essence est ensuite lavée à l'eau et séchée sur SO₄Na, sec.

1. Caractéristiques.

L'essence lavée et séchée avait les caractéristiques suivantes :

d_{4}^{20}	=	0,855
n_{D}^{20}	=	1,495
pouvoir rotatoire ..	=	0
I. Br	=	72,7

Recherche des aldéhydes : Résultat négatif.

L'indice de brome a été déterminé avec une solution de Br N/2 dans CCl_4 en tenant compte de la quantité de Br substitué, toujours très importante, d'après la technique décrite dans la deuxième partie, chapitre III.

Les aldéhydes ont été recherchés avec le réactif de SCHIFF.

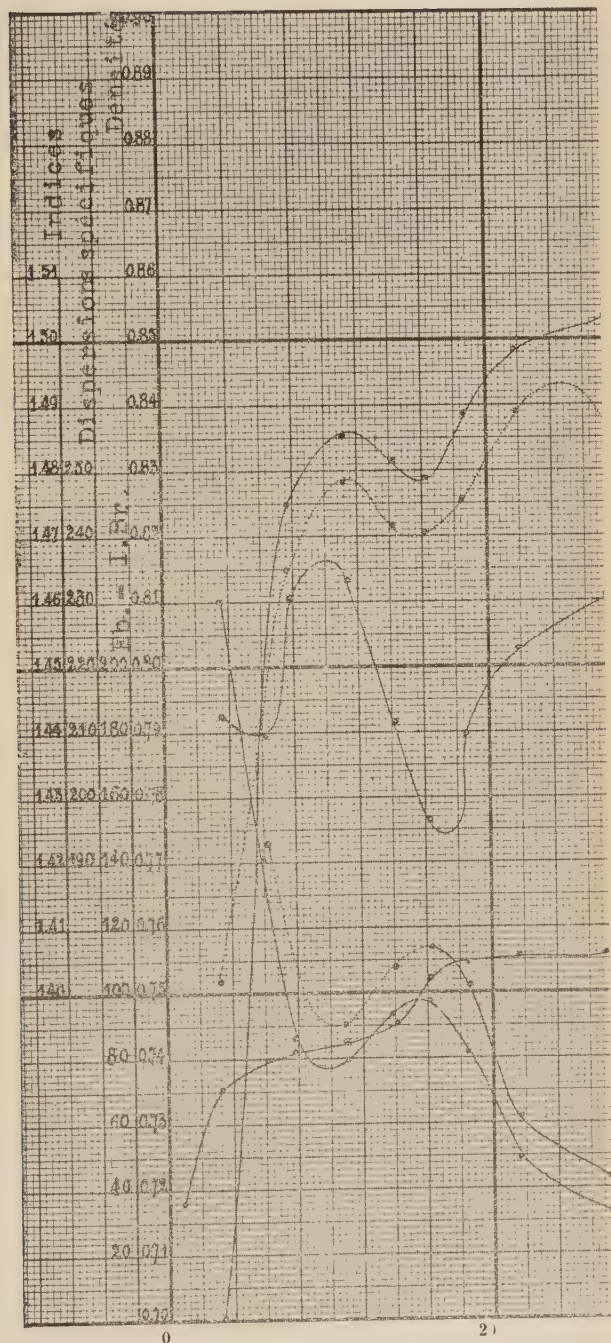
2. Dosage des divers groupes d'hydrocarbures.

L'analyse de l'essence neutre nous a montré qu'elle est constituée uniquement d'hydrocarbures aromatiques et d'hydrocarbures non-saturés; dans certains cas seulement, nous avons trouvé de faibles quantités d'hydrocarbures saturés.

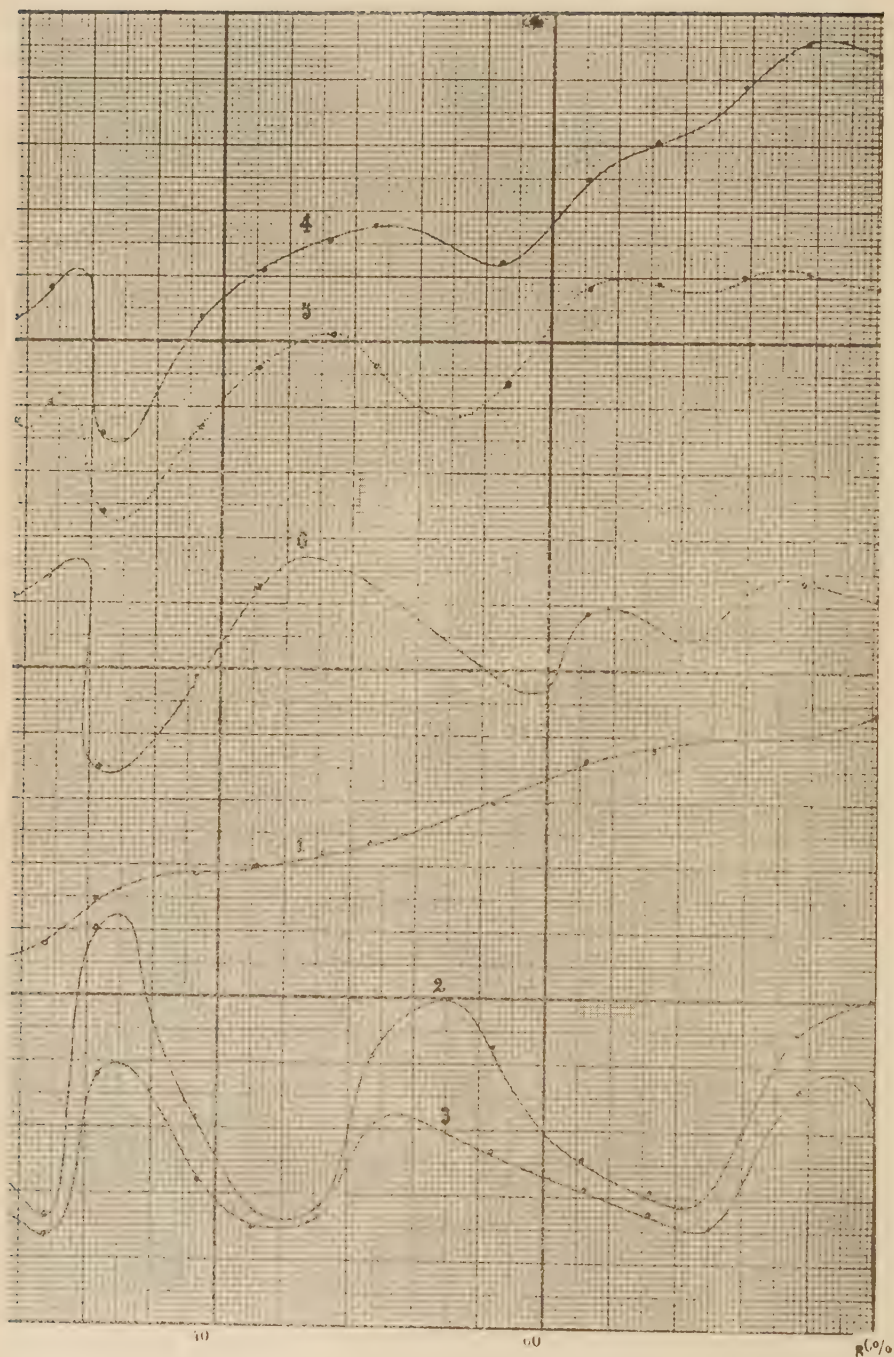
Le dosage des hydrocarbures non-saturés a été fait au moyen de l'acétate mercurique (solution aqueuse à 6 %) en calculant la quantité de ce sel d'après l'indice de Br de l'essence à analyser, comme nous l'avons indiqué dans la partie analytique. Pour une prise de 25 cm^3 d'une essence de I. Br = 72,7, nous avons pris $72,7 \times 1,5 = 109\text{ g.}$ d'acétate mercurique.

Nous avons vérifié l'élimination complète des éthyléniques en prenant l'indice de Br de l'essence après traitement.

En employant les proportions indiquées ci-dessus, nous avons obtenu de bons résultats, l'indice de Br des essences traitées par l'acétate mercuri-



1. — Températures d'ébullition.
2. — Indices de Br (par rhodanométrie).
3. — Indices de Br.



4. — Densités d_4^{20}
 5. — Indices n_d^{20}
 6. — Dispersions spécifiques $\frac{\Delta n}{d}$

que était de 4 à 5, ce qui est très satisfaisant (1. Br toluène = 1,6, 1. Br xylène = 5,5).

Nous avons utilisé dans certains cas SO_4H_2 à 80-82 %, additionné de 5 g. d'acide borique pour 100 cm^3 d'acide, en opérant suivant la technique d'EGLOFF et MORELL (1).

Nous avons dosé en outre les di-éthyléniques conjugués au moyen de l'anhydride maléique.

Pour le dosage des aromatiques, nous avons utilisé SO_4H_2 à 98,33 % indiqué par N. DANAÏLA, ANDREI et MELINESCU (2), additionné de 2 à 3 % de sulfate d'argent.

Voici les résultats obtenus :

Non saturés :

Méthode à l'acétate mercurique	44,2 %
Méthode à SO_4H_2 à 80 %	43,4 %
dont di-éthyléniques conjugués	22 %
Aromatiques	55 %
Saturés	1 %

3. Distillation.

700 g. d'essence neutre et séchée sur SO_4Na_2 anhydre ont été distillés sous le vide d'une trompe à eau (14 mm), avec une colonne Dupont de 1,50 m de hauteur, surmontée d'un déphlegmateur.

Nous avons déterminé ensuite les points d'ébullition de chaque fraction dans un ballon de BERTHELOT, leurs densités, leurs indices, leurs dispersions spécifiques et leurs indices de non-saturation par le Br et le sulfocyanogène (voir tableau n° 1). Les variations de ces caractéristiques sont représentées par les courbes du graphique n° 1.

(1) Voir deuxième partie, p. 67.

(2) Voir deuxième partie, p. 80.

TABLEAU N° 1
Caractéristiques des fractions de distillation de l'essence de craquage.

Fraction	Poids de l'essence totale	η_{sp} de l'essence totale	El _m	d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n_D^{20}-n_D^{20}}{d} \times 10^4$	I. Br.	I. Br. par (SCN) ₂
1	4	0,6	220-350	0,6744	1,40093	212,3	219	
2	18	2,6	350-700	0,7779	1,44611	209	139	
3	18	2,6	700-780	0,8235	1,47210	230	84	143,6
4	23	3,3	810-830	0,8351	1,47800	232,6	76,6	
5	21,5	3,1	830-900	0,8312	1,47121	211,2	90,3	
6	16	2,3	900-1040	0,8280	1,46964	195,5	96	
7	16,5	2,4	1040-1080	0,8385	1,47457	209	80,8	113,2
8	20	2,9	1080-1100	0,8170	1,48780	221,8	48,8	101
9	38	5,4	1100-1110	0,8550	1,48751	230,2	32,5	60,3
10	17	2,4	1110-1150	0,8572	1,49049	233,3	25,1	43
11	22,5	3,2	1150-1280	0,8530	1,47849	204,3	74,6	31
12	43	6,15	1280-1360	0,8532	1,48558	218,0	43,7	118
13	26	3,6	1360-1390	0,8612	1,49468	231,7	28,6	60,9
14	19	4,0	1390-1420	0,8668	1,50036	235,3	31,6	33,4
15	53,5	7,65	1420-1450	0,8623	1,49649	232,0	59,1	35,1
16	38,5	5,5	1450-1590	0,8748	1,49307	218,2	51,6	83,5
17	29	4,15	1590-1710	0,8802	1,50697	228,3	42,2	50,3
18	37,5	3,3	1710-1750	0,8885	1,50762	226,2	34	41
19	23	3,3	1750-1780	0,8853	1,50863	231,7	41,1	59
20	30,5	4,35	1780-1800	0,8933	1,50900	232,7	71,1	89
21	20	3,0	1800-1850		1,50814	230,5	66,2	98,5
22								
23								
	572,5	82,20						

Comme on le voit sur ce graphique, les paliers de toutes ces courbes sont concordants.

La courbe de dispersion spécifique de réfraction est particulièrement intéressante. Les dispersions spécifiques de toutes les fractions sont très élevées. Ces fractions étant constituées, comme nous l'avons vu, uniquement d'hydrocarbures aromatiques et d'hydrocarbures non-saturés, leurs dispersions peuvent se calculer par la règle des mélanges à partir des dispersions spécifiques de ces deux classes d'hydrocarbures. Or, l'indice de brome permet de calculer, approximativement, la teneur en non-saturés de chaque fraction, en évaluant approximativement, d'après son point d'ébullition, le poids moléculaire de chaque fraction. Connaissant cette teneur approximative, on calcule la dispersion spécifique de la partie non-saturée de la fraction. Cette dispersion est, pour toutes les fractions, supérieure à celle qui correspondrait à un mono-éthylénique, cyclique ou acyclique. Nous avons vu, en effet, que ces hydrocarbures ont une dispersion spécifique voisine de 150.10^{-4} .

Cela nous a fait croire que la partie non-saturée est constituée, en majeure partie, de carbures dihydro-aromatiques, dont la dispersion est aussi très élevée.

La dispersion spécifique des dihydro-aromatiques n'a pas encore été étudiée, du moins à notre connaissance. Nous avons essayé de la calculer avec les données trouvées dans la littérature (3). Le tableau n° 2 donne quelques résultats obtenus

(3) BEILSTEIN, 4^e éd. et supplément, 1930, syst. n° 455. Les valeurs des indices pour $\lambda=0,436 \mu$, ont été calculées par interpolation à partir de celles pour les raies β ($0,486 \mu$) et γ ($0,434 \mu$) de l'hydrogène, trouvées dans la littérature.

TABLEAU N° 2

Dispersion spécifique de quelques carbures dihydro-aromatiques.

	Eb.	d	$n_{D,436}$	n_D	$\frac{\Delta n}{d} \times 10^4$	Observations
Cyclohexadiène 1,3.....	80°-80°5	0,8404	1,4954	1,4756	236	$d_{\frac{1}{4}}^{20}$ et $n_{\frac{1}{4}}^{20}$ HARRIES, <i>ber.</i> , t. 45, p. 811.
Cyclohexadiène 1,3.....			1,4945	1,4744	239	WILLSTATTER et HATT, <i>Ber.</i> , t. 45, p. 1468.
Méthyl 1-cyclohexadiène 2,4.....	109°5- 101°5	0,8252	1,4848	1,4662	226	$d_{\frac{1}{4}}^{22,5}$ et $n_{\frac{1}{4}}^{22,5}$ HARRIES, <i>Ann.</i> , t. 395, p. 225.
Diméthyl 1,3-cyclohexadiène 1,3..	135°-136°	0,8397	1,5073	1,4860	255	$d_{\frac{1}{4}}^{16,2}$ et $n_{\frac{1}{4}}^{15,8}$ AUWERS, <i>ber.</i> , t. 46, p. 2994.
Diméthyl 1,4-cyclohexadiène 1,3..	135°-136°	0,8366	1,5041	1,4820	263	$d_{\frac{1}{4}}^{15,5}$ et $n_{\frac{1}{4}}^{15,7}$ AUWERS et HINTERSEHER, <i>ber.</i> , t. 48, p. 1372.
Diméthyl 1,4-cyclohexadiène 1,3..	135°-136°	0,8358	1,5003	1,4790	255	$d_{\frac{1}{4}}^{16,3}$ et $n_{\frac{1}{4}}^{16,3}$ ROTH, <i>Ann.</i> , t. 407, p. 156.

pour la dispersion spécifique entre les raies indigo du mercure ($\lambda = 0,436 \mu$) et D du sodium ($\lambda = 0,589 \mu$) :

On voit que tous ces hydrocarbures ont une dispersion spécifique oscillant entre 230×10^{-4} et 250×10^{-4} , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle des hydrocarbures benzéniques.

Les valeurs élevées des dispersions spécifiques de presque toutes les fractions de distillation peuvent donc s'expliquer en admettant que les composés non-saturés de ces fractions sont constitués par des hydrocarbures dihydro-aromatiques.

4. Etude des diverses fractions.

a) IDENTIFICATION DE DIVERS HYDROCARBURES AROMATIQUES.

Nous avons réuni les fractions qui se rapprochaient par leurs constantes physiques et par leurs indices de non-saturation.

Pour la séparation des constituants non-saturés et aromatiques, nous avons d'abord suivi la méthode suivante :

La fraction à étudier est refroidie vers -10° et traitée, à cette température, avec un excès de Br dissous dans CCl_4 ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ anhydres. Afin d'éviter des substitutions, on ne laisse pas monter la température au-dessus de 0° , et on travaille à l'abri de la lumière solaire. Après environ 30 minutes de contact, on enlève l'excès de brome par une solution d'hyposulfite, on lave, sèche et distille sous vide.

Par ce traitement, nous pensions pouvoir isoler les aromatiques et obtenir les hydrocarbures non-

saturés à l'état de dibromures qu'on aurait pu identifier.

Malheureusement, nous ne sommes pas parvenu à isoler les composés bromés. Malgré toutes les précautions prises, les dérivés bromés noircissent, se résinifient en partie. Par distillation sous vide, on retire bien l'hydrocarbure aromatique, mais le reste se transforme en une boue noir-verdâtre, dégageant BrH , même à une température ne dépassant pas $40-50^\circ$.

Nous avons donc été obligé de renoncer à l'identification des constituants non-saturés. Nous avons pu préciser ultérieurement leur nature; nous verrons que ce sont des composés hydroaromatiques, qui accompagnent les hydrocarbures aromatiques correspondants.

La séparation éthyléniques-aromatiques par bromuration n'est certes pas la meilleure méthode pour isoler les aromatiques, le lavage avec SO_2H_2 est préférable. Nous n'avons utilisé d'abord cette méthode que dans le but d'essayer d'isoler en même temps les dérivés bromés des éthyléniques. N'ayant pas réussi, dans les derniers traitements nous avons supprimé la bromuration et nous avons utilisé SO_2H_2 à 80 %, additionné de 5 % d'acide borique. Par lavage, puis distillation de la partie non attaquée par cet acide, nous avons obtenu l'aromatique.

Benzène. — Les fractions 4, 5 et 6 réunies ont été traitées à -10° par du brome dans l'acide acétique glacial. On a observé une forte coloration en vert foncé. Le produit de la réaction est distillé à la pression ordinaire. Il passe du benzène accompagné de produits de décomposition des bromures et

d'un dégagement de BrH . On le lave à l'eau, puis à SO_2H_2 à 80 %, à nouveau à l'eau, puis on sèche sur SO_2Na_2 anhydre et on distille. Le produit obtenu passe alors entièrement entre 80 et 81°.

Par refroidissement dans un mélange réfrigérant, le liquide cristallise en majeure partie. On essore rapidement les cristaux, à -10° . On obtient un liquide ayant les constantes suivantes :

d_4^{20}	=	0,871
n_D^{20}	=	1,499
I. Br	=	10
point de fusion : vers 0° .		

Ces constantes sont voisines de celles du benzène, et il n'est pas douteux que la fraction est constituée en majeure partie par cet hydrocarbure, souillé d'un carbure non-saturé.

Toluène. — Les fractions 9, 10 et 11 ont été réunies et traitées par du Br à basse température. Par distillation sous vide on a obtenu du toluène, ayant les constantes suivantes :

Eb_n	=	112°
d_4^{20}	=	0,873
n_D^{20}	=	1,496
I. Br	=	8

Nous avons complété son identification par la préparation du 2.4.dinitrotoluène.

Préparation du 2.4.dinitrotoluène. — On verse lentement 5 cm^3 de toluène dans 10 cm^3 de NO_2H fumant, sans trop refroidir. On agite énergiquement, puis on ajoute 20 cm^3 de SO_2H_2 concentré et on agite à nouveau jusqu'à ce qu'il y ait prise en

masse de la couche surnageante (on renouvelle le mélange nitrant si c'est nécessaire).

On verse alors le tout sur de la glace pilée, on filtre et lave bien les cristaux. Après une seule cristallisation dans l'alcool, ils fondent à 71°, point de fusion du 2.4.dinitrotoluène. Le rendement de la nitration est de 60 % de la théorie.

Xylènes. — On a traité ensemble les fractions 13, 14, 15 et 16, soit 99 g. en tout. Par distillation sous vide du mélange, après bromuration avec du brome en solution dans l'alcool absolu, on a obtenu des xylènes souillés par les produits de décomposition des bromures. On les lave à l'eau pour éliminer BrH, à l'acide sulfurique à 80 %, à l'eau, on sèche sur SO₄Na₂ anhydre et on distille. Le liquide passe entièrement entre 139 et 142°5.

On a obtenu ainsi 60 g. d'un liquide ayant les constantes suivantes :

Eb _n	=	139-142°5
d ₄ ²⁰	=	0,864
n _D ²⁰	=	1,499

Ces constantes correspondent aux xylènes.

Par oxydation permanganique de ces carbures, nous avons obtenu de l'acide *p. phtalique* (ou acide téréphtalique), ce qui confirme la présence du p.xylène.

L'oxydation avec une solution de MnO₄K à 3 % est très lente.

Après filtration du bioxyde de manganèse, nous avons acidifié la solution et obtenu un acide qui, après cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme d'une poudre blanche amorphe, infusible, se

sublimant à 320°; ces caractères correspondent à l'acide p.phtalique.

Nous avons déterminé son poids moléculaire par acidimétrie : 0,1 g. sont neutralisés par 23,8 cm³ de HOK N/20, ce qui, pour un diacide, correspond à un poids moléculaire de 168. Le P. M. de l'acide phtalique est 166.

Cumène (isopropyl-benzène). — La fraction 17, passant vers 159°, est traitée à —5° par un excès de Br dans l'alcool absolu. Le liquide fonce fortement de couleur, il y a décomposition et résinification. On enlève l'excès de Br, lave, sèche et distille sous le vide de la trompe d'eau. Le liquide passant à 50° est lavé avec de l'acide sulfurique à 80 %, puis redistillé à la pression ordinaire. On a obtenu deux fractions : les constantes de la première correspondent au cumène ou isopropyl-benzène,

Eb _n	=	151-154°
d ₄ ²⁰	=	0,874
n _D ²⁰	=	1,4950

et celles de la seconde, principalement son point d'ébullition, correspondent plutôt au n. propylbenzène :

Eb _n	=	157-161°
d ₄ ²⁰	=	0,874
n _D ²⁰	=	1,4945

Pseudo-cumène (1.2.4.-triméthyl-benzène). — La fraction 18 (169-171°) est traitée deux fois avec SO₃H₂ à 80 % additionné d'acide borique. La couche non attaquée est lavée, séchée et distillée à la pression ordinaire. On a obtenu un carbure aro-

matique dont les constantes ci-dessous correspondent à celles du pseudo-cumène :

Eb _n	=	168-172°
d ₄ ²⁰	=	0,872
n _D ²⁰	=	1,495

p.-Cymène (*p.méthyl-isopropyl-benzène*). — Les fractions 19 et 20 ont été réunies et traitées par l'acide sulfurique à 80 % pour enlever les composés non-saturés, puis lavées, séchées et distillées. On a obtenu un distillat à odeur franche de cymène, ayant comme constantes :

Eb _n	=	175°
d ₄ ²⁰	=	0,876
n _D ²⁰	=	1,495

5 cm³ de ce carbure ont été sulfonés par un excès de SO₃H₂ concentré. Après dissolution complète, on coule le mélange sur de la glace et on dilue avec de l'eau. On précipite l'excès de SO₃H₂ par de la baryte, puis on porte à l'ébullition et on filtre à chaud. Par refroidissement de la solution filtrée, le cymène-sulfonate de Ba précipite. Le dosage du baryum correspond bien à la formule du cymène-sulfonate de baryum (C₁₀H₁₂SO₃)₂ Ba, 3 H₂O.

Ba trouvé	21,95 %
calculé	22,20 %

b) DOSAGE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES.

Les rendements obtenus pour les hydrocarbures aromatiques suivants : benzène, toluène, xylène, carbures en C₆H₁₂, cymène, ont été déterminés sur les fractions de distillation correspondantes.

Nous les avons exprimés par rapport à l'essence

30-200° d'une part, et par rapport à la colophane initiale d'autre part, en tenant compte du rendement de 22,5 d'essence 30-200° pour 100 de colophane.

° Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

	Fractions étudiées		Carbure aromatique	
	°/o de l'essence 30-200°	°/o de la colophane initiale	°/o de l'essence 30-200°	°/o de la colophane initiale
Benzène	10,60	2,39	7,60	1,71
Toluène	15,90	3,58	13,00	2,93
Xylènes	16,40	3,69	13,40	3,02
C ₉ H ₁₂	13,15	2,95	9,90	2,21
Cymène	14,30	3,22	11,40	2,58
	70,35	15,83	55,30	12,45

En résumé, les chiffres des deux dernières colonnes de ce tableau nous permettent de compléter le bilan donné p. 98.

1.000 g. de colophane ont donné, dans les conditions décrites précédemment, 225 g., soit 22,5 % d'une essence bouillant entre 30° et 200°, qui contient 55,30 % de carbures aromatiques représentant 12,45 de la colophane initiale.

Nous verrons plus loin qu'il est possible d'augmenter le rendement en hydrocarbures aromatiques.

c) NATURE DES HYDROCARBURES NON-SATURÉS.

N'ayant pas réussi à isoler, sous forme de dibromures, les composés non-saturés accompagnant les hydrocarbures aromatiques, nous avons essayé, pour déterminer leur nature, de les déshy-

drogèner, suivant la méthode de ZELINSKY, par le Pt.

A cet effet, nous avons utilisé un Pt déposé sur charbon actif, préparé suivant les indications de H. KAFFER (loc. cit., 2° partie, p. 84).

A 10 g. environ de charbon actif (quantité suffisante pour une couche de 30 à 40 cm. de longueur) on ajoute un peu d'eau, de manière à faire une bouillie, puis la quantité calculée d'une solution aqueuse de chlorure de platine pour avoir une teneur d'environ 5 % de Pt dans le catalyseur. On laisse pendant quelques heures au bain-marie à 50°, pour avoir une répartition uniforme du chlorure de platine. Après refroidissement, on ajoute de la lessive de soude jusqu'à alcalinité, puis, goutte à goutte et en agitant, une solution d'hydrate d'hydrazine (4), en déterminant la quantité nécessaire par un essai à la touche avec MnO.K.

On laisse reposer sur bain-marie chaud pendant quelques heures, puis on lave à l'eau chaude jusqu'à élimination complète de l'alcali et du chlorure, presse entre du papier-filtre et sèche sur Cl₂Ca pendant une demi-journée.

Le catalyseur ainsi préparé a été activé ensuite en le laissant 24 heures dans le dessiccateur, en atmosphère d'oxygène, suivant l'indication de H. KAFFER.

20 cm³ d'essence ayant pour constantes :

$$\begin{array}{lcl} n_D^{20} & \dots\dots\dots & = 1,486 \\ I. Br & \dots\dots\dots & = 66 \end{array}$$

ont été passés à un débit de 2 gouttes par minute sur le charbon actif platiné, à 300°-310°, dans un

(4) Voir Th. WEYL, *Les méthodes de la Chimie Organique*, t. II, p. 409.

appareil analogue à celui utilisé par SABATIER pour les hydrogénations sur Ni.

Après quatre passages, on obtient 18 cm³ de liquide ayant comme constantes :

$$\begin{aligned} n_D^{20} & \dots\dots\dots = 1,489 \\ \text{I. Br} & \dots\dots\dots = 11,9 \end{aligned}$$

et un dégagement de 1.600 cm³ de gaz contenant environ 80 % de H₂. L'indice de Br montre que la déshydrogénation est presque complète.

10 cm³ du produit de déshydrogénation ont été traités pendant 7 heures à 100° avec un excès d'acétate mercurique, puis les produits non attaqués ont été entraînés à la vapeur d'eau. On a obtenu 8 cm³ de liquide ayant comme indice : $n_D^{20} = 1,495$. L'acide sulfurique a 98,33 % de SO₃H₂ + 2 %, SO₃Ag₂ le dissout complètement. C'est donc un mélange d'hydrocarbures aromatiques.

Nous pouvons donc affirmer que les composés non-saturés, accompagnant les aromatiques, sont des carbures hydroaromatiques. Ainsi que nous l'avons vu, la considération des valeurs élevées des dispersions spécifiques, nous fait croire que ces carbures sont principalement des dihydro-aromatiques.

d) INDICE D'OCTANE.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de connaître le comportement dans les moteurs de l'essence 30-200° au point de vue de la détonation, point de vue qui a acquis dernièrement une grande importance. Comme le laissait déjà prévoir sa teneur élevée en hydrocarbures aromatiques, cette essence possède un très fort pouvoir anti-

détonnant. La détermination de l'indice d'octane a été effectuée dans les laboratoires de la Raffinerie de pétrole « Jupiter » à Pauillac, sur trois échantillons d'essence provenant de trois essais différents. On a obtenu les valeurs de 118, 133 et 142.

Rappelons, à ce sujet, que les essences de pétrole de distillation directe ont un indice d'octane compris entre 45 et 55 et qu'on exige pour les essences d'automobiles un indice d'octane voisin de 70 et pour les essences d'aviation, un indice de 87 ou même plus élevé, voisin de 100. On peut remonter les indices d'octane des essences naturelles en leur mélangeant des proportions déterminées d'hydrocarbures à indice d'octane élevé, notamment de benzols. Les hydrocarbures aromatiques ont, en effet, des indices d'octane élevés : 100 pour le benzène, 110 pour le toluène, 120 pour les xylènes et l'éthyl-benzène, et 130 pour le triméthylbenzène.

Par la valeur très élevée de son indice d'octane, l'essence obtenue par cracking de la colophane pourrait donc servir pour augmenter le pouvoir anti-détonnant des carburants habituels, ainsi que comme carburant d'appoint en temps de guerre.

La teneur en hydrocarbures non-saturés de cette essence pourrait évidemment constituer une objection, si ces hydrocarbures donnaient des gommes; dans ce cas, on pourrait, comme nous l'avons vu, les transformer, par deshydrogénation., en aromatiques.

e) POUVOIR CALORIFIQUE.

La détermination des pouvoirs calorifiques de trois échantillons d'essence 30-200°, effectuée éga-

lement aux Raffineries de Pauillac, a donné les résultats suivants :

10.310 calories 10.386 calories 10.400 calories.

A titre de comparaison, nous rappelons les pouvoirs calorifiques de quelques hydrocarbures ou mélanges d'hydrocarbures :

Heptane	10.660 cal. g.
Cyclohexane	10.438 —
Benzène	9.590 —
Toluène	9.690 —
Essence	env. 10.340 —

IV. — Etude des acides.

Les acides sont obtenus à partir de l'essence brute par deux extractions avec une lessive de soude et par plusieurs extractions avec de l'éther de cette lessive acidifiée par ClH concentré. La solution éthérée est séchée sur SO_4Na_2 anhydre, puis on distille l'éther.

Le mélange d'acides ainsi obtenu se présente sous la forme d'un liquide mobile, jaunâtre, d'odeur pénétrante.

La distillation d'une prise d'essai, à la pression atmosphérique, nous ayant donné des fractions qui se coloraient en vert foncé après quelques heures, nous avons distillé la masse principale sous un vide de 14 mm.

Les diverses fractions ainsi obtenues sont incolores et limpides au début, mais se colorent très vite en vert, puis en brun foncé et noir. La recherche du Cu — pouvant provenir du catalyseur — dans ces fractions colorées, a donné un résultat négatif.

A partir de 100 g. d'acides, nous avons obtenu les fractions suivantes, dont nous avons déterminé les points d'ébullition à la pression ordinaire dans un ballon de BERTHELOT :

Fraction 1		95-115° (760 mm Hg).
— 2		115-145°
— 3		146-148°
— 4		151-153°
— 5		154-164°
— 6		164-173°
— 7		173-176°
— 8		176-185°
— 9		185-193°
— 10		193-203°
— 11		203-215°
— 12		215-250°
— 13		résidu.

Comme on le voit, le mélange est complexe et, sauf les fractions 3 et 4, aucune fraction ne distille en palier.

La coloration paraît être due surtout à l'oxydation au contact de l'air, car le liquide distille incolore, mais commence à se colorer dès qu'il arrive au contact de l'air.

Nous ne sommes pas parvenus à élucider complètement la nature des acides. Nous avons étudié seulement les fractions 3, 4 et 5.

1° La fraction 3, de point d'ébullition 146-148° (12 g.) a été rectifiée plusieurs fois. On a recueilli finalement une fraction 139-143°, sous forme d'un liquide clair, à odeur pénétrante :

Eb _n		=	139-143°
d ₂₀ ²⁰		=	0,980
n _D ²⁰		=	1,393

Par titration avec HOK N/2 on a calculé son poids moléculaire = 80.

Par toutes ces constantes, comme aussi par son odeur, cette fraction correspond à l'acide propionique mélangé peut-être d'un peu d'un homologue supérieur.

2° La fraction 4, de point d'ébullition 151-153°, a donné, après plusieurs distillations, les deux fractions suivantes :

I

Eb _n	=	140-145°
d ₄ ²⁰	=	0,975
P.M. (par acidimétrie)	=	80,4

II

Eb _n	=	145-152°
d ₄ ²⁰	=	0,970
P.M. (par acidimétrie)	=	84,3

Ce sont vraisemblablement des mélanges d'acides saturés aliphatiques en C₃ et en C₄: acide propionique (éb. 140°), acide isobutyrique (éb.: 155°). Nous n'avons pas complété leur identification.

3° La fraction 5 a été soumise également à plusieurs distillations fractionnées, pour obtenir un distillat incolore. On a recueilli finalement une fraction :

Eb _n	=	148-155°
d ₄ ²⁰	=	0,970
n _D ²⁰	=	1,398
P.M.	=	86,2

qui par ces constantes, correspond à des acides gras saturés en C₄ (butyrique et isobutyrique).

Il résulte de cette étude sommaire qu'aucune des fractions obtenues n'est constituée par un acide pur. Les acides homologues y sont mélangés en différentes proportions; les fractions étaient trop petites pour pouvoir les purifier davantage par distillation. Pour la même raison, nous n'avons pas préparé de dérivés caractéristiques; toutefois les constantes indiquent qu'on a affaire à des acides gras inférieurs.

Ces acides étaient accompagnés, dans le mélange initial, de composés acides instables, se colorant en vert foncé et en noir au contact de l'air. Les acides saturés précédents ne forment donc qu'une faible partie du mélange d'acides obtenus.

Etude de l'eau acide.

La fraction 30-200° obtenue par distillation du produit de craquage de la colophane, contient une certaine quantité d'eau. Cette eau a une réaction acide et peut contenir des composés hydro-solubles : alcools, cétones, aldéhydes, acides inférieurs.

Nous avons neutralisé cette eau avec HOK en présence de phénol-phtaléine, puis distillé et condensé les vapeurs pour y rechercher les composés neutres. La solution des sels alcalins a été évaporée à sec. Dans le résidu, l'acide acétique a été caractérisé par la réaction de l'oxyde de cacodyle et par formation de l'ester éthylique, d'odeur caractéristique.

L'eau obtenue par évaporation de la solution saline a été essayée au réactif de SCHIFF. Très faible coloration, donc trace seulement d'aldéhydes.

V. — Etude des fractions distillant au-dessus de 200°

Les produits de craquage passant au-dessus de 200° se présentent sous la forme d'huiles jaunes de plus en plus visqueuses. A la pression ordinaire, la température des vapeurs s'élève jusqu'à 370°. Plusieurs fractions se solidifient partiellement. Voici un exemple indiquant l'allure de la distillation de ces produits.

Le produit du cracking, après séparation des constituants distillant jusqu'à 200°, est transvasé dans un ballon à longue tubulure latérale, servant de réfrigérant, et distillé sans colonne pour éviter de trop fortes surchauffes. 420 g. de liquide ont ainsi fourni les fractions suivantes :

	Eb _n	Poids
1	200-220°	7 g. huile jaunâtre.
2	220-229°	20 g. cristallise entièrement par refroidissement.
3	229-235°	11 g. cristallise partiellement par refroidissement.
4	235-260°	32 g. huile jaune clair.
5	260-300°	33 g. huile jaune.
6	300-310°	39 g. huile jaune.
7	310-325°	55 g. huile jaune.
8	325-345°	32 g. cristallise partiellement
9	345-360°	33 g. cristallise partiellement.

En continuant la distillation au delà de 360° nous avons observé une forte décomposition du résidu, avec dégagement de gaz combustibles. Nous arrêtons donc la distillation à cette température, le résidu est transvasé dans un ballon plus petit et la distillation est continuée sous le vide de la trom-

pe à eau. Nous avons pu retirer ainsi les fractions suivantes :

	Eb 25 mm	Poids
10	192-199°	17 g. huile jaune foncée.
11	200-220°	25 g. —
12	220-230°	15 g. se solidifiant presque entièrement par refroid'
13	230-250°	20 g. — —

Poids total des

13 fractions ..	339 g.
Brai résiduel..	50 g.
Pertes	31 g.

420 g.

Nous verrons plus loin qu'en effectuant le cracking à des températures supérieures à 600°, ou avec un débit de colophane fondue plus faible, ou encore en faisant repasser plusieurs fois les produits après séparation de la fraction 30-200° dans le tube de cracking, la proportion de produits solides augmente. Nous nous sommes attachés à identifier au moins quelques-uns de ces composés solides et liquides.

L'identification des constituants des fractions solides est assez difficile. Comme on le verra plus loin, ces corps appartiennent aux séries du naphthalène, du phénanthrène et de l'anthracène. A l'exception des fractions où domine le naphthalène, la plupart des autres sont constituées par un mélange complexe de différents dérivés hydrogénés de ces hydrocarbures et de leurs dérivés alcoylés. Etant très apparentés chimiquement, ces carbures sont très solubles les uns dans les autres et ont, le plus

souvent, des solubilités voisines dans les autres solvants organiques, d'où il résulte de grandes difficultés pour les séparer et les isoler à l'état pur.

a) **Identification du naphthalène.**

Pour l'obtenir, on recueille la fraction 215-230°, qui se prend, le plus souvent, en masse par refroidissement.

Après essorage des cristaux, on les redissout à chaud dans de l'alcool à 95°. Par refroidissement presque tout le naphthalène cristallise, étant peu soluble à froid dans l'alcool. Après deux cristallisations dans l'alcool à 95°, on obtient ainsi des cristaux fondant à 79-79°5 et dont le mélange avec du naphthalène pur (F. = 79°) ne modifie pas le point de fusion. Leur odeur est l'odeur caractéristique du naphthalène.

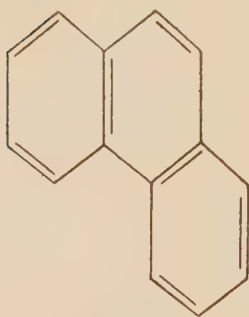
Nous avons caractérisé ce carbure par son picrate, préparé de la manière suivante :

Préparation du picrate. — Le naphthalène donne avec l'acide picrique en milieu alcoolique, une combinaison $C_{10}H_8$, $C_{10}H_2(NO_2)_3OH$, cristallisant en fines aiguilles jaunes, f. 149°.

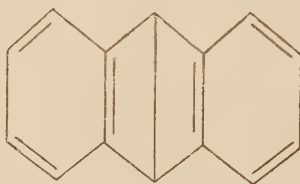
Nous avons dissous notre carbure dans un peu d'alcool chaud et ajouté la quantité calculée d'acide picrique, également dissous dans l'alcool chaud. Les proportions théoriques sont : 128 g. de naphthalène et 229 g. d'acide picrique; en pratique, il est préférable d'employer un léger excès d'acide picrique, 235 g. par exemple, pour diminuer la solubilité du picrate dans l'alcool. Par refroidissement, on obtient des aiguilles jaunes fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 151°.

b) Identification de l'anthracène et du phénanthrène.

Nous verrons que l'anthracène ne se forme en quantité appréciable, que par cracking de la colophane à des températures supérieures à 600°. Le phénanthrène, par contre, se forme à toutes les températures.



Phénanthrène.



Anthracène.

Ces hydrocarbures de point d'ébullition : anthracène: 359°; phénanthrène: 340°, sont contenus dans les fractions 320-360° qui cristallisent partiellement. On fractionne encore une fois pour éliminer les composés huileux. On essore les cristaux et on les fait cristalliser dans l'alcool à 95°.

Les solubilités du phénanthrène et de l'anthracène sont très différentes; d'ailleurs les données que l'on trouve à ce sujet dans la littérature ne sont pas toujours concordantes. L'étude qui nous a paru la plus intéressante est celle de CLARK (5), qui a déterminé la solubilité de ces hydrocarbures dans un grand nombre de solvants. Le phénanthrène est environ 15 à 20 fois plus soluble que

(5) CLARK, *Ind. Eng. Chem.*, 1919, t. 11, p. 204.

l'anthracène dans les différents solvants organiques. Leur séparation devrait donc se faire facilement. En réalité, nous avons dû faire plus de 14 cristallisations dans l'alcool à 95°, pour arriver à obtenir de l'anthracène pur, F. = 214° (non corr.).

Nous avons obtenu par contre une bien meilleure séparation par cristallisation dans la pyridine hydratée. Nous rappelons que la cristallisation dans la pyridine est utilisée industriellement pour la purification de l'anthracène brut. CLARK indique que l'anthracène est complètement insoluble dans la pyridine hydratée, jusqu'à 50° C, tandis que le phénanthrène y est encore assez soluble.

En réalité, nous avons constaté qu'avec la pyridine hydratée à 12 % une partie de l'anthracène se dissout également. Il peut être insoluble dans le solvant pur, mais légèrement soluble dans ce même solvant chargé de phénanthrène. Toutefois la séparation se fait bien mieux et beaucoup plus rapidement qu'avec l'alcool ou un autre solvant.

Après recristallisation de la masse solide de la fraction 320-360° dans de la pyridine hydratée à 12 %, nous avons réussi à isoler l'anthracène, cristallisant en feuillets verdâtres, F. = 214° (non-corr.) et dont le mélange avec de l'anthracène pur (F. = 213°) fond encore entre 213° et 214°. Nous avons caractérisé en outre l'anthracène, en le transformant en anthraquinone suivant la technique ci-après :

Préparation de l'anthraquinone. — L'anthraquinone a été préparée par oxydation de l'anthracène pur au moyen de l'acide chromique CrO₃ en solution dans de l'acide acétique glacial (6).

(6) F. ULLMANN, *Travaux de Chimie Organique*, p. 236.

1 g. d'anthracène est dissous à chaud dans 40 cm³ d'acide acétique glacial, dans un erlenmeyer de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant ascendant. On porte à l'ébullition et on laisse tomber, goutte à goutte, environ 15 g. de Cr O₃ dissous dans 5 cm³ d'eau + 5 cm³ d'acide acétique. L'introduction de cette solution doit durer environ 2 heures, pendant lesquelles on maintient l'ébullition. On laisse encore bouillir pendant 2 heures, puis on abandonne au repos pendant 12 h. On ajoute ensuite 400 cm³ d'eau, on laisse reposer 3 h., puis on filtre l'anthraquinone.

A partir d'anthracène pur, l'anthraquinone ainsi obtenue est, elle aussi, assez pure. Pour achever de la purifier, il suffit de la laver à l'eau légèrement alcalinisée, puis à l'eau distillée, et de la recrystalliser dans l'alcool.

A partir d'anthracène impur, l'anthraquinone obtenue doit être purifiée de la manière suivante : on lave à l'eau alcalinisée pour enlever les produits acides, puis avec une solution de bisulfite de Na pour enlever la phénanthrène-quinone, ensuite à l'eau. On fait digérer ensuite les cristaux dans dix fois leur poids de SO₂H₂ fumant, de densité $d = 1,88$, et on porte la solution pendant 10 minutes à 100° au bain-marie. Par ce traitement, les impuretés sont détruites, l'anthraquinone n'est pas attaquée, elle se dissout seulement. On laisse reposer dans un endroit humide, puis, quand l'acide sulfurique s'est hydraté, on dilue avec précaution et on filtre l'anthraquinone précipitée. On la recrystallise dans l'alcool.

Nous avons opéré sur 0 g. 50 d'anthracène pur. L'anthraquinone obtenue fondait, après une cristallisation dans l'alcool, à 275°.

Le *phénanthrène*, plus soluble, se trouve dans les solutions mères de cristallisation de l'anthracène. Il est très difficile de l'isoler à l'état pur de ses solutions, les impuretés qui l'accompagnent, en particulier l'anthracène, s'éliminant difficilement par cristallisation fractionnée. Nous sommes parvenus, malgré tout, à isoler des cristaux blancs, F. = 99-100°, dont l'essai du mélange avec du phénanthrène pur (F. = 102°) ne donna aucun abaissement du point de fusion.

Mais on peut isoler beaucoup plus facilement le phénanthrène de ses mélanges, en le transformant en phénanthrène-quinone. Celle-ci est purifiée par sa combinaison bisulfite, d'où on peut la régénérer.

Préparation de la phénanthrène-quinone (7). — Pour préparer la phénanthrène-quinone, on peut partir d'un phénanthrène impur, car la phénanthrène-quinone se laisse facilement isoler au moyen de sa combinaison sulfitique.

On dissout à chaud 1 g. de phénanthrène dans 45 g. d'acide acétique glacial et on ajoute lentement et à l'ébullition, une solution de 2,2 g. de CrO_3 dissous dans 5 à 6 g. d'acide acétique glacial. On fait bouillir quelques instants à reflux (la durée totale de l'oxydation à l'ébullition est de 3/4 d'heure à 1 heure). On chasse alors par distillation, la majeure partie de l'acide acétique et le résidu est dilué d'eau. Il se sépare une masse cristalline, rouge jaunâtre, qu'on filtre et lave à l'eau chaude, puis à l'eau légèrement alcalinisée et à nouveau à l'eau chaude.

(7) GRAEBE, *Ann.*, 1873, t. 167, p. 140.

Quand on est parti d'un hydrocarbure pur, la phénanthrène-quinone ainsi obtenue est assez pure et par une recristallisation dans l'alcool on l'obtient parfaitement pure.

Dans le cas contraire, on peut séparer la phénanthrène-quinone des autres produits d'oxydation en traitant la masse par une solution de bisulfite de Na à chaud. La phénanthrène-quinone se dissout. On filtre, et dans la solution on peut régénérer la quinone en traitant par un acide, SO_3H_2 ou ClH , en évitant l'élévation de température (car SO_2 qui se dégagée peut réduire la phénanthrène-quinone précipitée). Pour la précipiter complètement, il faut éliminer SO_2 , soit par le vide, soit en ajoutant une solution de bichromate de K dans SO_3H_2 dilué (8).

La phénanthrène-quinone, filtrée et lavée, est recristallisée dans l'alcool ou l'acide acétique glacial. On l'obtient ainsi parfaitement pure, car ni les hydrocarbures non attaqués, ni l'antraquinone ne sont dissous par le bisulfite alcalin.

En partant d'un produit assez impur, nous avons pu obtenir, avec bon rendement, la phénanthrène-quinone $F. = 204-205^\circ$ et dont le mélange avec une phénanthrène-quinone pure ($F. 205^\circ$) ne donna aucun abaissement du point de fusion.

Dans certains de nos essais, l'anthracène se trouve en petite quantité par rapport au phénanthrène. Dans ce cas, par cristallisation dans la pyridine hydratée à 12 %, il ne précipite pas et reste dissous à côté du phénanthrène. On le retrouve alors sous forme d'antraquinone dans le résidu du produit d'oxydation chromique après traitement au bisulfite de soude. L'antraquinone est identifiée par son

(8) SCHULZ, *Ber.*, 1877, t. 10 (1), p. 114.

point de fusion, et par la réaction colorée de LIEBERMANN :

Réaction colorée de l'anthraquinone (réaction de Liebermann) : On dissout la substance dans 1 ou 2 gouttes de lessive de soude, on ajoute un peu d'eau et de poudre de Zn et on fait bouillir. En présence d'anthraquinone il se produit une coloration rouge intense, due à la formation d'anthrahydroquinone. Par agitation au contact de l'air, la coloration disparaît et il y a précipitation d'anthraquinone.

Réaction colorée permettant de déceler l'anthracène dans les mélanges d'hydrocarbures solides.

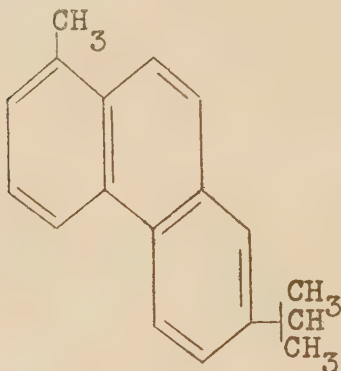
En préparant les picrates de ces hydrocarbures, nous avons observé qu'il est possible de déceler des traces d'anthracène dans un mélange d'hydrocarbures solides, grâce à la très grande solubilité du picrate d'anthracène et à sa couleur rouge très foncée. Le naphthalène, le phénanthrène, le rétène et la plupart des autres hydrocarbures polycycliques solides, donnent au contraire des picrates jaunes ou jaune-orangés.

Pour rechercher l'anthracène dans un mélange d'hydrocarbures solides, on met dans un verre de montre quelques mg. de substance, on ajoute un poids sensiblement égal d'acide picrique, puis 6 à 7 gouttes de benzène, on chauffe légèrement pour dissoudre et former le picrate, puis on laisse évaporer lentement le solvant.

S'il n'y a pas d'anthracène, on obtient une masse jaune ou orangée de picrate, de couleur *uniforme*. En présence de *traces d'anthracène*, son picrate

rouge foncé, étant plus soluble que les autres picrates, cristallise le dernier, en formant un anneau rouge à la périphérie.

c) **Identification du Rétène** (méthyl-1 isopropyl-7-phénanthrène).



Le rétène se rencontre surtout dans les produits de craquage obtenus à des températures inférieures à 600° (dans nos conditions de travail.) Nous n'avons pu le caractériser dans les produits provenant d'essais effectués à 700°, et seulement en faible quantité dans les produits provenant des essais à 600°. Il est probable qu'à des températures supérieures à 600°, les chaînes latérales du rétène se scindent et qu'il se forme du phénanthrène.

Pour isoler le rétène, nous sommes donc partis d'un produit craqué à 500°, sur Cu réduit. Le rétène bout à 390°. Pour l'obtenir, on distille d'abord à la pression ordinaire jusqu'à 360°, puis on retire tous les produits distillables sous une pression de 14 mm. de Hg. Cette fraction, passant au delà de 360°, est fractionnée sous 14 mm. dans un ballon

dont le col ($h=15$ cm.), bien calorifugé à la tresse d'amiante, porte plusieurs rangées de pointes de Vigreux. Il passe d'abord des fractions huileuses, puis, de 231 à 251° sous $14-15$ mm. de Hg, une fraction qui cristallise immédiatement. A la pression ordinaire, cette fraction distille entre 383 et 400° . Les cristaux sont essorés, puis recristallisés dans l'alcool. Après cinq recristallisations, on obtient du rétène pur, sous forme de paillettes, F. = $97-98^{\circ}$, et dont le mélange avec du rétène pur (F. $97,5-98^{\circ}$) ne donne aucune dépression du point de fusion.

Nous l'avons caractérisé également par transformation en rétène-quinone, F. = 197° .

Préparation de la rétène-quinone (9). — 1 g. de rétène est dissous à chaud dans 3 cm³ d'acide acétique glacial, puis on ajoute lentement une solution de 2 g. de CrO_3 dissous dans 8 cm³ d'acide acétique glacial. On chauffe pendant 3 heures au bain-marie, puis on laisse au repos pendant 12 h. La majeure partie de la rétène-quinone s'est déposée, après ce temps, au fond du ballon, sous forme de prismes rouge-orangés. On dilue avec de l'eau, filtre et lave à l'eau légèrement alcalinisée, puis à l'eau pure, on sèche et on recristallise dans le chloroforme jusqu'au point de fusion de 197° .

La rétène-quinone ainsi préparée à partir de noire rétène, avait un point de fusion de 196° et son mélange avec une rétène quinone f. = 197° , ne donnait aucune dépression du point de fusion.

L'isolement du rétène des produits de cracking

(9) D'après BAMBERGER et HOOKER, *Ann.*, 1885, t. 229, p. 119.

obtenus à des températures plus élevées est plus ou moins facile, suivant les autres corps en présence. Mélangé uniquement à du phénanthrène, on peut facilement l'en séparer par distillation fractionnée sous vide.

Quand l'anthracène est également présent dans le mélange en quantité appréciable, la séparation est plus difficile. En général, dans ce dernier cas, il y a un des deux hydrocarbures qui domine, car aux températures élevées où se forme l'anthracène, le rétène est détruit, tandis que l'anthracène ne se forme pas en quantité appréciable dans les essais conduisant à des produits à teneur élevée en rétène.

La séparation anthracène-rétène par oxydation et formation de la combinaison bisulfite de la rétène-quinone est impossible, car malgré sa parenté de structure avec la phénanthrène-quinone, la rétène-quinone est presque insoluble dans les bisulfites alcalins, comme nous avons pu le constater.

La séparation des deux carbures par cristallisation fractionnée est aussi pénible que dans le cas du mélange phénanthrène-anthracène : le rétène, comme le phénanthrène, reste toujours en solution, mais entraîne avec lui de l'anthracène, dont on ne peut que difficilement se débarrasser.

Il faudrait trouver un solvant où le rapport des solubilités des deux carbures soit inversé. Malheureusement, un tel solvant n'existe pas, l'anthracène étant de beaucoup le moins soluble dans tous les solvants étudiés.

Mais on peut atteindre ce but en opérant avec les combinaisons de ces hydrocarbures avec l'acide picrique : le picrate d'anthracène, extrêmement

soluble, est beaucoup plus soluble que les picrates de rétène ou de phénanthrène.

Nous avons opéré de la manière suivante :

Séparation rétène-anthracène (ou phénanthrène-anthracène) par leurs picrates.

La majeure partie de l'anthracène est éliminée par cristallisation dans la pyridine hydratée à 12 %, d'où il se dépose à froid un anthracène presque pur.

La solution mère contient le rétène (ou le phénanthrène) et un peu d'anthracène, qu'il est difficile de séparer par cristallisation, comme nous venons de le voir. La séparation des picrates est beaucoup plus facile; elle s'effectue de la manière suivante :

La solution contenant beaucoup de rétène et peu d'anthracène est évaporée pour chasser toute la pyridine. Le résidu est traité par un très léger excès d'acide picrique dans du benzène à l'ébullition. Par refroidissement, le picrate du rétène cristallise en fines aiguilles, tandis que celui de l'anthracène reste dissous. On conduit la cristallisation suivant les proportions des deux corps, de manière que le picrate d'anthracène ne cristallise pas.

On essore doucement en évitant l'évaporation du solvant, on lave soigneusement les cristaux par quelques gouttes de benzène, puis d'alcool absolu, jusqu'à ce que leur couleur devienne jaune-orangé (le picrate d'anthracène leur communique une couleur foncée). Le filtrat contient tout l'anthracène; sur le filtre reste le picrate du rétène presque pur.

On peut régénérer le carbure par chauffage avec de l'eau ammoniacale.

Nous avons pu isoler ainsi du rétène pur de son mélange avec l'anthracène.

d) **Sur la quantité d'hydrocarbures solides formés**

La quantité d'hydrocarbures solides formés à partir de 1.000 g. de colophane, comme aussi les proportions relatives de ces divers hydrocarbures, dépendent des conditions du cracking : température, activité du catalyseur, vitesse de circulation des produits, conditions dont dépend l'importance relative des réactions de craquage proprement dites, des réactions de déshydrogénation et des réactions de synthèse pyrogénée. Quand les premières dominent, on obtient très peu de produits solides, 1 à 2 % par rapport à la colophane. Mais quand le catalyseur montre une forte activité déshydrogénante (ce qu'on constate aussi par la composition des gaz), il se forme, à la même température de 600°, une forte proportion de produits solides, pouvant atteindre 15 % du poids de la colophane. Dans un essai à 700° et avec un débit de 40 à 45 g/h. nous avons même obtenu 240 g. de produits solides bruts à partir de 1.000 g. de colophane, soit 24 %.

Les proportions relatives des différents hydrocarbures dépendent aussi des conditions du cracking : à 700°, on obtient plus de naphtalène et d'anthracène. A des températures plus basses, le phénanthrène et le rétène dominent. Ces proportions relatives dépendent aussi de la durée de contact ; plus le débit est lent, plus les produits sont riches en naphtalène et en anthracène, au détriment du phénanthrène et du rétène.

Ces résultats seront précisés au chapitre III.

c) **Etude des fractions liquides.**

Une température élevée, 600-700°, ou un débit assez faible sont nécessaires à la formation des hydrocarbures solides ci-dessus. Dans le cas contraire, on n'obtient que des huiles distillant sans palier entre 200° et 360°.

Il semble donc que les hydrocarbures solides proviennent d'une scission et d'une déshydrogénation plus avancées des molécules, à l'exception de l'anthracène, dont on ne peut expliquer, comme nous le verrons, la présence que par une synthèse pyrogénée.

Pour démontrer cela, nous avons soumis des fractions liquides, convenablement choisies, à la déshydrogénation sur charbon platiné à 300°.

Une fraction 190-215° (correspondant aux hydro-naphtalènes) a été d'abord refroidie, pendant 8 h. à 0°, pour précipiter éventuellement le naphthalène. Nous n'avons obtenu aucun précipité. Cette fraction avait les constantes suivantes :

Eb _n	=	190-215°
d ₄ ²⁰	=	0,946
n _D ²⁰	=	1,541
I. Br	=	46,7

10 cm³ de cette fraction sont passés quatre fois sur du charbon platiné, à 300°, avec un débit de 2 gouttes/minute. Après le troisième passage, on obtient une huile incolore qui, par refroidissement, abandonne facilement des cristaux. Ces cristaux ont été identifiés comme étant du naphthalène.

Toutefois, il n'y a pas eu de prise en masse, il

restait encore beaucoup de produits liquides. Nous croyons que cela est dû à la complexité du mélange, à l'existence de méthyl-naphtalènes liquides dans cette fraction et peut-être aussi au fait que la déshydrogénéation a été incomplète.

Cet essai permet de supposer l'existence d'hydro-naphtalènes dans la fraction 195-215°.

Il est très probable que les fractions huileuses qui accompagnent le phénanthrène, l'anthracène et le rétène sont également constituées de dérivés plus ou moins hydrogénés de ces hydrocarbures.

CHAPTRE III

ETUDE COMPARATIVE DU CRACKING DE LA COLOPHANE A DIVERSES TEMPERATURES ET SUR DIVERS CATALYSEURS

Pour étudier l'influence de la température sur la composition du produit de craquage, nous avons effectué quelques essais aux températures de 500, 600 et 700°.

Nous avons essayé aussi deux autres catalyseurs que le Cu : l'alumine sur support de pierre ponce et le silicagel.

Enfin, nous avons étudié également l'influence du débit de la colophane fondue.

Les produits obtenus dans chaque opération ont été étudiés aux points de vue suivants :

1° Pour les gaz, on a déterminé leur composition et le % de colophane transformée en gaz;

2° Pour la fraction 30-200°, on décante d'abord l'eau acide et détermine son % par rapport à la colophane, puis celui de l'essence elle-même. Sur cette essence, qui a une réaction acide, on détermine d'abord son indice d'acide I. A., puis on extrait les acides par une lessive de soude, d'où on les régénère par acidification avec ClH et extraction à l'éther, et détermine leur % par rapport à l'essence. On détermine ensuite les constantes de

l'essence neutre: d_4^{20} , n_D^{20} , I. Br, et on recherche les aldéhydes par le réactif de SCHIFF. On dose ensuite les hydrocarbures non-saturés au moyen de l'acétate mercurique et les aromatiques, par SO_4H_2 additionné de 2 à 3 % de SO_4Ag .

3° Dans les fractions passant au delà de 200° on recherche, dans les fractions solides, le naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène et le rétène par les méthodes décrites au chapitre précédent.

RÉSULTATS :

Essai sur Cu à 600° .

Colophane : 1.000 g.

Catalyseur : rouleaux de toile de cuivre oxydé à 600° par un courant d'oxygène, puis réduit à 350° par un courant d'hydrogène.

Température : 600° .

Débit de la colophane fondue : 200 g/h.

Débit des gaz : 45 l/h. en moyenne.

1^{er} *passage*. — Un premier passage sur le catalyseur a donné :

Gaz : 227 l. . . . 271 g. soit 27,1 % de la colophane (p. s. 1,75).

Gaz lourds	18 g.	»	1,8 %	—
(C ₂ et C ₆) (7 l.)				

Liquide	700 g.	»	70,0 %	—
-------------------	--------	---	--------	---

Charbon et pertes	11 g.	»	1,1 %	—
-------------------	-------	---	-------	---

1.000 g.	100,0 %
----------	---------

La distillation du liquide a fourni :

Eau	7 g.	0,7 % de la colophane	
Essence 30-200 :	191 g.	soit 19,1 %	—
Fract. éb. >200° :	500 g.	» 50,0 %	—
	698 g.	69,8 %	

2° *passage*. — Les 500 g. de résidu après 200° sont repassés sur le même catalyseur, à la même température de 600°, et à un débit de 125 g/h. d'huile. Le débit des gaz a été de 16 l./h.

Les produits suivants ont été obtenus :

Gaz : 87 l. (p. s. : 1,10)	96 g.	soit 9,6 %
Liquide	356 g.	» 35,6 %
Charbon et pertes	48 g.	» 4,8 %
	500 g.	50,0 %

La distillation du liquide a fourni 28 g. entre 30° et 200°, soit 2,8 %.

Le résidu a été distillé sans colonne, pour séparer les huiles des matières charbonneuses et des produits trop polymérisés. On a obtenu ainsi 240 g. d'huile.

3° *passage*. — Les 240 g. d'huile résiduaire de l'opération précédente sont repassés sur le même catalyseur, à 600°, avec un débit de 100 g/h. On a obtenu :

Gaz : 20 l. (p. s. ; 0,9)	18 g.	soit 1,8 %
Liquide	222 g.	» 22,2 %
Charbon et pertes	0 g.	» 0,0 %
	240 g.	24,0 %

La distillation du liquide a fourni 6 g. de la fraction 30-200°, soit 0,6 % de la colophane initiale.

Bilan de l'opération.

En totalisant les résultats ci-dessus, on voit que les 1.000 g. de colophane ont donné, après trois passages sur toile de Cu à 600°, les produits suivants :

Gaz :	227+87+20 =	311 l. ou		
	271+96+18 =	385 g.	soit 38,5 %	de la col.
Eau	7 g.	»	0,7 %	—
Essence 30-200 :				
	191+28+6 =	225 g.	»	22,5 % —
Fraction éb. > 200°...	216 g.	»	21,6 %	—
Brai	87 g.	»	8,7 %	—
Charbon et pertes..	80 g.	»	8,0 %	—
	1.000 g.		100,0 %	

Composition des gaz :

	1 ^{er} passage	2 ^e passage	3 ^e passage
CO ₂	10,5 %	6,6 %	6,3 %
C _n H _{2n}	16,0 %	15,4 %	14,5 %
CO	6,1 %	7,6 %	7,2 %
H ₂	12,0 +	17,0 %	22,1 %
C _n H _{2n+2}	55,4 %	53,0 %	49,9 %
	100,0 %	99,6 %	100,0 %

« Ethane » dans les

gaz C _n H _{2n+2}	6 %	6 %	1 %
--	-----	-----	-----

Formule moyenne des

gaz C _n H _{2n}	C _{2,6}	C _{2,7}	C _{2,8}
--	------------------	------------------	------------------

Recherche de C ₂ H ₂	néant	—	—
---	-------	---	---

Analyse des gaz lourds (condensés dans neige CO₂+alcool) :

C _n H _{2n} = 48 %	ayant une formule moyenne en	C _{3,1}
C _n H _{2n+2} = 52 %	—	C _{2,1}

Analyse de la fraction 30-200° :

I. A = 3,2 (mg. HOK pour 1 g. d'essence).

Acides : 6,5 % (rapportés à la fraction 30-200°).

Essence neutre :

d_4^{20}	=	0,839
n_D^{20}	=	1,4895
Pouvoir rotatoire ..	=	0
I. Br	=	74,3

Recherches des aldéhydes : Résultat négatif.

Ethyléniques	45,6 %
Aromatiques	54,4 %
Saturés	0,0
	100,0 %

Recherche des hydrocarbures solides dans les fractions éb. > 200°.

Le *naphtalène* a été trouvé, mais seulement en faible quantité; il cristallise en faisant refroidir dans la glace la fraction 215-235°.

Le *phénanthrène* a été trouvé dans la fraction 332-343°. Il a été recristallisé dans l'alcool, puis oxydé par CrO_3 en phénanthrène-quinone, qui a été purifiée par sa combinaison bisulfite, F. = 205°.

Le poids de phénanthrène brut obtenu était de 15 g.

L'*anthracène* a été également identifié dans la fraction 350-360° à l'état de *traces* seulement, par transformation en anthraquinone, qui donne la réaction colorée de LIEBERMAN. On a trouvé un peu plus d'anthracène dans la fraction éb. > 360°.

Rétène. — La fraction éb. $>$ 360°, extraite sous vide, contient de l'anthracène et *très peu* de rétène. Nous avons réussi à isoler ces deux hydrocarbures par la méthode des picrates, décrite plus haut. Le rétène ainsi isolé et régénéré de son picrate fond à 97° (mélange avec du rétène pur F. 97°5) et donne une rétène quinone F. 190°.

En résumé, l'hydrocarbure solide dominant dans cette opération à 600° est le phénanthrène; le naphthalène et l'anthracène existent en faible proportion, le rétène également.

L'ensemble des corps solides obtenus est d'environ 20 g., dont 15 g. environ de phénanthrène.

Essai sur Cu à 500-525°.

Colophane : 1.000 g.

Catalyseur : rouleaux de toile de Cu, oxydé à 500-600° dans un courant d'O₂, puis réduit par H₂ à 350-400°.

Température : 500-525°.

Débit de la colophane fondue : 125 g/h.

Débit des gaz : 45 l/h.

1^{er} passage. — Le premier passage sur le catalyseur a donné les résultats suivants, rapportés à la colophane :

Gaz : 225 l. (p. s. : 0,94).....	212 g. soit 21,2 %
Liquide	763 g. » 76,3 %
Charbon et pertes	25 g. » 2,5 %
	1.000 g. 100,0 %

La distillation du liquide a fourni .

Eau	25 g. soit	2,5 %
Essence, éb. 30-200°	125 g. »	12,5 %
Fraction éb. > 200°	610 g. »	61,0 %
	760 g.	76,0 %

2° *passage*. — Le résidu après 200° de l'opération précédente est repassé sur le même catalyseur à la même température de 500-525° et avec un débit de 170 g/h. Débit des gaz : 15 l/h. Les produits suivants ont été obtenus :

Gaz : 48 l. (p. s. : 1.01)	49 g. soit	4,9 %
Liquide	500 g. »	50,0 %
Charbon et pertes	11 g. »	1,1 %
	560 g.	56,0 %

La distillation du liquide a fourni :

Eau : 3 cm ³	3 g. soit	0,3 %
Essence éb. 30-200°	37 g. »	3,7 %
Fraction éb. > 200°	460 g. »	46,0 %
	500 g.	50,0 %

3° *passage*. — Les 460 g. de l'opération précédente ont été repassés dans les mêmes conditions de température et avec un débit de 200 g/h. On a obtenu :

Gaz : 25 l. (p. s. : 0,98)	24 g. soit	2,4 %
Liquide	422 g. »	42,2 %
Charbon et pertes	14 g. »	1,4 %
	460 g.	46,0 %

La distillation du liquide a fourni 10 g. passant entre 30 et 200°, soit 1 % de la colophane.

Bilan de l'opération :

Les 1.000 g. de colophane ont donné, après trois passages sur toile de Cu à 500-525°, et avec un débit de 125 g./h. les résultats suivants :

Gaz : 225 + 48 + 25 = 298 l. ou

212 + 49 + 24 = 285 g. soit 28,5 % de la coloph.

Eau : 25 + 3 + 0 = 28 g. » 2,8 % —

Essence 30-200° :

125 + 37 + 10 = 172 g. » 17,2 % —

Fraction éb. > 200°.. 410 g. » 41,0 % —

Brais durs 49 g. » 4,9 % —

Charbon et pertes

25 + 14 + 17 = 56 g. » 5,6 % —

1.000 g. 100,0 %

Composition des gaz :

	1 ^{er} passage	2 ^e passage	3 ^e passage
CO ₂	13,6 %	7,0 %	7,8 %
C _n H _{2n}	11,4 %	14,0 %	12,8 %
CO	6,4 %	13,0 %	8,4 %
H ₂	22,6 %	16,0 %	20,0 %
C _n H _{2n+2}	46,0 %	50,0 %	51,0 %
	100,0 %	100,0 %	100,0 %

« Ethane » dans les gaz

C_n H_{2n+2} 7 % 5 % 1,3 %

Formule moyenne des

C_n H_{2n} C_{2,6}

Recherche de l'acétylène néant néant néant

Analyse de la fraction 30-200° :

I. A. = 6,8

Acides : 10,3 % (rapportés à la fraction 30-200°).

Essence neutre :

d_4^{20}	=	0,838
n_D^{20}	=	1,4855
Pouvoir rotatoire ..	=	0
I. Br	=	91,6

Recherche des aldéhydes : résultat négatif.

Ethyléniques = 60 %

Aromatiques = 40 %

Saturés = 0

100 %

Recherche des hydrocarbures solides dans les fractions éb. > 200°.

La fraction 220-240°, que donne la distillation des produits après 3 craquages, refroidie à -10° n'abandonne pas de cristaux de naphthalène.

En continuant la distillation, on a obtenu les fractions suivantes :

1) fraction 225-233°/18mm. de Hg, ou 376-390°/760 mm. de Hg.

2) fraction 233-240°/18 mm. de Hg., ou 383-400°/760 mm. de Hg.

Ces fractions ne contiennent que des *traces de phénanthrène* car leur produit d'oxydation par CrO_2 traité par le bisulfite de Na, n'abandonne qu'une très petite quantité de phénanthrène-quinone, la plus grande partie ne se dissolvant pas dans ce réactif.

La recherche de l'anthracène a été faite en oxy-

dant les carbures par un excès de CrO_3 pendant 4 heures. Le produit d'oxydation est traité par SO_2H_2 fumant ($d=1,88$) pendant 10 minutes à 100° , puis on laisse macérer et on dilue d'eau. On cherche à caractériser l'anthraquinone dans le précipité au moyen de sa réaction colorée. On n'a trouvé ainsi que de faibles *traces d'anthracène*.

Les deux fractions 1 et 2 ci-dessus sont constituées *presque uniquement de rétène*, qu'on a pu isoler à l'état pur (F. $97-98^\circ$) et oxyder en rétène-quinone, F. 197° .

Le poids de rétène brut était de 51 g.

En résumé, à 500° , nous n'avons pas obtenu de naphthalène cristallisé, nous avons obtenu des traces seulement de phénanthrène et d'anthracène, mais par contre, beaucoup de rétène.

Pour étudier *l'influence du débit* de la colophane fondue sur le rendement en fraction 30-200°, nous avons effectué quelques essais sur un catalyseur identique, constitué par un rouleau de toile de Cu oxydé dans un courant d'oxygène à 600° puis réduit par un courant d'hydrogène à $350-400^\circ$, à la même température de 500° et avec des débits variables.

1. ESSAI AVEC UN DÉBIT DE 100 g/h.

Produits obtenus au :

Premier passage :

Car :	215 l.	195 g.	soit 19,5 %	de la colophane
Liquide		750 g.	» 75,0 %	—
Charbon et pertes		55 g.	» 5,5 %	—
		1.000 g.	100,0 %	

La distillation du liquide a fourni 120 g. passant entre 30 et 200°, soit 12 %.

Deuxième passage : Le liquide restant après enlèvement de la fraction 30-200° est repassé sur le catalyseur, avec le même débit et à la même température.

La distillation du liquide obtenu a fourni encore : 25 g. d'essence passant entre 30 et 200°, soit 2,5 %.

Troisième passage : Le liquide restant après enlèvement de la fraction 30-200° a été repassé une troisième fois sur le catalyseur dans les mêmes conditions.

La distillation du liquide craqué nous a fourni encore 13 g. passant entre 30-200°, soit, 1,3 %.

On a obtenu, en tout, dans cet essai à 500° sur Cu, avec un débit de 100 g/h : 120+25+13=158 g. d'essence, éb. 30-200°, à partir de 1.000 g. colophane, soit, 15,8 %.

2. ESSAI AVEC UN DÉBIT DE 150 g/h.

Produits obtenus au :

Premier passage :

Gaz : 193 l.	222 g.	soit 22,2 %	de la colophane
Liquide	732 g.	» 73,2 %	—
Charbon et pertes	46 g.	» 4,6 %	—

La distillation du liquide a fourni 121 g. entre 30-200° soit, 12,1 %.

Deuxième passage : Le résidu après 200° a été distillé avec colonne pour en séparer le brai. Les huiles 200-360° (523 g.) ont été repassées sur le même catalyseur, à 500°, débit 145 g/h.; on a obtenu :

Caz : 98 l.	75 g. soit	7,5 %
Liquide	425 g. »	42,5 %
Charbon et pertes	23 g. »	2,3 %
	523 g.	52,3 %

La distillation du liquide a fourni 24 g. passant entre 30-200°, soit 2,4 %.

Troisième passage. — Le résidu après 200° de l'opération précédente est distillé sans colonne et les huiles qui passent entre 200-360° sont repassées à 500° et avec un débit de 141 g/h.

Produits obtenus :

Gaz : 50 l.	50 g. soit	5,0 %
Liquide	250 g. »	25,0 %
Charbon et pertes	35 g. »	3,5 %
	335 g.	33,5 %

La distillation du liquide a fourni 12 g. entre 30 et 200°, soit 1,2 %.

Bilan : On a obtenu dans cet essai, avec un débit de 140 à 150 g/h., les résultats suivants rapportés à la colophane initiale :

Gaz : 198+98+50 = 346 l, ou	
222+75+50 = 347 g. soit	34,7 %
Eau	14 g. » 1,4 %
Fraction éb. 30-200°	
121+24+12 = 157 g. »	15,7 %
Fraction éb. > 200°... 323 g. »	32,3 %
Brai	55 g. » 5,5 %
Charbon et pertes .. 104 g. »	10,4 %
	1.000 g. 100,0 %

Composition des gaz :

	1 ^{er} passage	2 ^e passage	3 ^e passage
CO ₂	18,1 %	5,6 %	1,5 %
C _n H _{2n}	10,3 %	6,0 %	10,5 %
CO	7,6 %	5,4 %	3,5 %
H ₂	29,0 %	52,0 %	26,5 %
C _n H _{2n+2}	35,0 %	31,0 %	58,0 %
	100,0 %	100,0 %	100,0 %

3. ESSAI AVEC UN DÉBIT DE 250 g/h.

Premier passage. — Les produits suivants ont été obtenus :

Gaz : 167 l.	160 g. soit 16 %	
Liquide	800 g. » 80 %	
Charbon et pertes	40 g. » 4 %	
	1.000 g.	100,0 %

La distillation du liquide a fourni 95 g. passant entre 30 et 200°, soit 9,5 % de la colophane initiale.

Deuxième passage : Les fractions passant au-dessus de 200° sont repassées exactement dans les mêmes conditions sur le catalyseur.

Produits obtenus :

Gaz : 80 l.	80 g. soit 8,0 %	
Liquide	450 g. » 45,0 %	
Charbon et pertes	35 g. » 3,5 %	
	565 g.	56,5 %

La distillation du liquide a fourni encore 28 g. de la fraction 30-200°, soit, 2,8 %.

Troisième passage : La fraction restant après enlèvement des produits volatils jusqu'à 200°, a été

repassée une troisième fois dans les mêmes conditions.

Produits obtenus :

Gaz : 67 l.	70 g. soit	7,0 %
Liquide	340 g. »	34,0 %
Charbon et pertes	10 g. »	1,0 %
		420 g. 42,0 %

La distillation du liquide nous a fourni encore 15 g. passant entre 30 et 200°, soit, 1,5 %.

Bilan :

Les 1000 g. de colophane ont donné, après trois passages sur Cu à 500°, avec un débit de 250 g/h, les résultats suivant rapportés à la colophane initiale :

Gaz : 167+80+67=	314 l. ou	
160+80+70=	310 g. soit	31,0 %
Eau	13 g. »	1,3 %
Fraction 30-200°		
95+28+15=	138 g. »	13,8 %
Fraction éb. > 200..	400 g »	40,0 %
Brai	44 g. »	4,4 %
Charbon et pertes..	95 g. »	9,5 %
		1.000 g. 100,0 %

Composition des gaz :

	1 ^{er} passage	2 ^e passage	3 ^e passage
CO ₂	18 %	6,8 %	2,4 %
C _n H _{2n}	12,1 %	18,2 %	12,2 %
CO	11,0 %	4,3 %	5,1 %
H ₂	18,3 %	15,4 %	18,3 %
C _n H _{2n+2}	40,2 %	55,0 %	62,0 %
		99,6 %	100 %

Il résulte de ces trois essais, qu'à 500° on augmente le rendement en fraction 30-200°, en introduisant la colophane à un faible débit : avec un débit de 100 g/h. on a obtenu 15,8 % de cette fraction, tandis que son pourcentage est tombé à 13,8% avec un débit de 250 g/h.

Essai sur Cu à 700°

Colophane : 1000 g.

Catalyseur : Rouleaux de toile de Cu, oxydé par O₂ à 600°, puis réduit par H₂ à 350°.

Température : 700°.

Débit de la colophane fondue : 110 g/h.

Débit des gaz : 62 l./h. en moyenne.

Après un premier passage, on a obtenu les résultats suivants rapportés à la colophane initiale :

Gaz : 590 l. (p. s. : 0,88)	520 g. soit	52 %
Liquide	420 g. »	42 %
Charbon et pertes	60 g. »	6 %
		1.000 g. 100 %

La distillation du liquide a fourni :

Eau	20 g. soit	2 %
Fraction éb. 30-200°	115 g. »	11,5 %
Fraction éb. > 200°	280 g. »	28,0 %
		415 g. 41,5 %

La fraction bouillant au-dessus de 200°, soit 280 g., contenait beaucoup de charbon en suspension et était déjà trop craquée pour pouvoir être repassée une seconde fois sur le catalyseur.

On voit donc qu'à 700°, il y a formation de beaucoup de gaz, au détriment de l'essence.

Bilan de l'opération :

Résultats rapportés à la colophane initiale :

Gaz : 590 l.	520 g. soit 52 %
Eau	20 g. » 2 %
Fraction 30-200°	115 g. » 11,5 %
Fraction éb. >200°	280 g. » 28,0 %
Charbon et pertes	65 g. » 6,5 %
	1.000 g. 100,0 %

Composition du gaz :

CO ₂	7,4 %
C _n H _{2n}	11,2 %
CO	11,4 %
H ₂	25,0 %
C _n H _{2n+2}	45,0 %
« Ethane » dans C _n H _{2n+2}	0,5 %
	100,0 %

Recherche de l'acétylène au moyen des réactifs de
Lebeau-Damiens et de Treadwell et Tauber :
néant.

Analyse de la fraction 30-200° :

I. A. = 0,28

Acides = 0,6 % (de l'essence)

Essence neutre :

d ₄ ²⁰	= 0,875
n _D ²⁰	= 1,506
Pouvoir rotatoire ..	= 0
I. Br.	= 30,4

Recherche des aldéhydes : résultat négatif.

Ethyléniques	24 %
Aromatiques	76 %
Saturés	0 %

Recherche des hydrocarbures solides dans les fractions éb > 200°.

Le *naphtalène* se trouve en assez grande quantité. La fraction 220-240°, pesant 25 g., cristallise entièrement et est constituée par du *naphtalène* presque pur, imbibé d'un peu d'huile.

Le *phénanthrène* a été trouvé dans la fraction 330-350°; la quantité obtenue a été d'environ 15 g.

L'*anthracène* domine dans la fraction éb. > 360°, on en a obtenu environ 15 g. également.

Par contre, nous n'avons pas pu identifier le *rétène* dans les fractions extraites sous vide (éb. > 360°)

ESSAI SUR CU A 700° ET A GRAND DÉBIT.

Colophane : 1000 g.

Catalyseur : toile de Cu réduit.

Température : 700°.

Débit : 400 g/h.

1^{er} passage : Après un premier passage, les 1.000 g. de colophane ont fourni les résultats suivants, rapportés à la colophane initiale :

Gaz : 226 l. (p. s. : 1,05)	235 g. soit 23,5 %
Liquide	725 g. » 72,5 %
Charbon et pertes	40 g. » 40 %
	1.000 g. 100 %

La distillation du liquide a fourni 140 g. passant entre 30-200°, soit 14 % de la colophane initiale.

En continuant la distillation au-delà de 200°, on n'a pas obtenu de fractions se solidifiant par refroidissement, comme à l'opération précédente

qui avait été effectuée à la même température, mais avec un débit beaucoup plus faible. Dans cet essai, toutes les fractions après 200° étaient liquides. Les 450 g. d'huiles ainsi obtenus, passant entre 200 et 300°, ont été soumis à un 2^{me} craquage.

2^{me} passage : Ces 450 g. d'huiles ont été repassés sur le même catalyseur, avec un débit de 350 g/h. et à 700°; les produits suivants ont été obtenus :

Gaz: 110 l. de poids spécifique 0,81.	90 g. soit 9,0 %
Liquide	325 g. » 32,5 %
Charbon et pertes	35 g. » 3,5 %
	450 g. 45,0 %

La distillation du liquide a fourni encore 35 g. passant entre 30 et 200°, soit 3,5 %.

3^{me} passage : Un troisième passage du résidu de la distillation précédente a permis d'obtenir 40 l., soit 35 g. de gaz et 15 g. de la fraction 30-200°, soit 1,5 %.

Le résidu après 200° du 3^{me} craquage est très épais et, à la distillation, il donne des fractions se solidifiant partiellement par refroidissement. On arrive donc finalement au même résultat en faisant passer la colophane, à grand débit, plusieurs fois sur le catalyseur à 700°, qu'en la faisant passer à faible débit et une seule fois. Mais le rendement en fraction 30-200° est fortement accru dans le premier cas : il passe en effet, de 11,5 % à 19 % d'essence.

Bilan

A 700° et avec un débit de 400 g/h., les 1000 g

de colophane passés trois fois sur du Cu réduit, ont donné les résultats suivants, rapportés à la colophane initiale :

Gaz :	226+110+40=	376 l. ou	
	235+ 90+35=	365 g.	soit 36,5 %
Eau	6 g.	»	0,6 %
Fraction éb. 30-200°			
	140+35+15=	190 g.	» 19,0 %
Fraction éb. 200° ..	280 g.	»	28,0 %
Brai	60 g.	»	6,0 %
Charbon et pertes...	99 g.	»	9,0 %

Composition des gaz :

	1 ^{er} passage	2 ^e passage	3 ^e passage
CO ₂	8,2 %	1,8 %	0,8 %
C _n H _{2n}	12,2 %	13,5 %	15,2 %
CO	8,6 %	3,2 %	1,5 %
H ₂	17 0 %	26,5 %	27,3 %
C _n H _{2n+2}	53,8 %	55,0 %	55,2 %
	99,8 %	100,0 %	100,0 %

Nous avons effectué encore divers essais de cracking, en nous servant d'alumine O₃Al₂ et de silicagel comme catalyseurs.

L'alumine a été préparée par précipitation à chaud avec l'ammoniaque d'une solution de sulfate d'alumine et lavage jusqu'à élimination complète de l'anion SO₄. La pâte obtenue a été mélangée avec de la pierre ponce lavée, pour augmenter la surface.

Essai à 600° sur alumine.

Colophane : 1.000 g.

Catalyseur : O₃Al₂ précipitée, sur pierre ponce.

Température : 600°.

Débit de la colophane fondue : 112 g/h.

Débit des gaz : 50 l./h.

Premier passage. — Après le premier passage, on a obtenu les résultats suivants, rapportés à la colophane :

Gaz : 350 l. (p. s. 1,08)	388 g. soit	38,8 %
Liquide	562 g. «	58,2 %
Charbon et pertes	50 g. »	5,0 %
	1.000 g.	100,0 %

La distillation du liquide a fourni :

Eau	11,5 g. soit	1,15 %
Fraction éb. 35-200°	172,0 g. »	17,2 %
Fraction éb. > 200°	375,0 g. »	37,5 %

Deuxième passage. — Les 375 g. obtenus dans l'opération précédente sont repassés sur le même catalyseur, à 600° et avec un débit de 140 g/h.; le débit des gaz dégagés était de 13 l./h. On a obtenu les produits suivants :

Gaz : 47 l. (p. s. : 0,94)	44,2 g. soit	4,4 %
Liquide	260 g. »	26,0 %
Charbon et pertes	70,8 g. »	7,1 %
	375,0 g.	37,5 %

La distillation du liquide a fourni :

Fraction éb. 30-200°	10 g. soit	1 %
Fraction éb. > 200°	250 g. »	25 %

Remarque. — Nous avons observé un fort charbonnement dans les opérations avec O_6Al_2 comme catalyseur. Dans une opération, le tube s'est même bouché à cause du charbon déposé sur la masse catalytique, d'où les fortes pertes : 70,8 g.

Bilan :

Après deux passages sur O_3Al_2 à 600° nous avons obtenu les résultats suivants rapportés à la colophane initiale :

Gaz :	350+47 = 397 l. ou		
	388+44,2 = 432,2 g.	soit 43	%
Eau	11,5 g.	»	1,15 %
Fraction éb. 30-200°			
	172+10 = 182,0 g.	»	18,2 %
Fraction éb. >200° ...	250,0 g.	»	25 %
Charbon et pertes ...	124,3 g.	»	12,3 %
	1.000 g.		100,0 %

Composition des gaz :

CO_2	14,4 %	2,5 %
$\text{C}_n \text{H}_{2n}$	18,3 %	14,0 %
CO	7,3 %	12,0 %
H_2	16,0 %	14,8 %
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$	44,0 %	56,7 %
	100,0 %	100,0 %
« Ethane » dans les gaz		
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$	2 %	3 %
Formule moyenne des		
$\text{C}_n \text{H}_{2n}$	—	$\text{C}_{2,6}$
Acétylène	néant	néant

Analyse de la fraction 30-200° :

I. A. = 2,2
Acides = 5,2 % (de la fraction 30-200°).

Essence neutre :

d_4^{20}	=	0,867
n_D^{20}	=	1,505
Pouvoir rotatoire ..	=	0
I. Br	=	57,5

Recherche des aldéhydes : résultat négatif.

Ethyléniques	41,6 %
Aromatiques	58,4 %
Saturés	0,0 %

Recherche des hydrocarbures solides dans les fractions éb. > 200°.

Nous avons pu identifier dans les fractions éb. > 200° se solidifiant à la température ordinaire, le *naphthalène*, le *phénanthrène*, des *traces d'anthracène* et des *traces de rétène*.

En somme, ces produits sont identiques à ceux obtenus sur cuivre à 600°. Ici également, c'est le *phénanthrène* qui domine dans les produits solides.

Essai à 500° sur alumine.

Colophane : 1.000 g.

Catalyseur : O_3Al_2 précipitée, sur pierre ponce.

Température : 500°.

Débit de la colophane fondue : 110 g/h.

Débit des gaz : 27 l/h.

Premier passage. — Après le premier passage, les résultats suivants ont été obtenus, rapportés à la colophane :

Gaz : 254 l. (p. s. 1,12)	284,5 g. soit 28,45 %	
Liquide	702,3 g. »	70,23 %
Charbon et pertes	13,2 g. »	1,32 %
	1.000 g	100,0 %

La distillation du liquide a fourni :

Eau	16 g. soit	1,6 %
Fraction éb. 40-200°	161 g. »	16,1 %
Fraction éb. > 200°	525 g. »	52,5 %
	702 g.	70,2 %

Deuxième passage : Les 525 g. d'huile éb. > 200° obtenus dans le premier craquage sont repassés sur le même catalyseur, à une température de 500° et avec un débit de 135 g/h. On a obtenu :

Gaz: 41 l., de poids spécifique 0,95.	39 g. soit	3,9 %
Liquide	460 g. »	46,0 %
Charbon et pertes	26 g. »	2,6 %
	525 g.	52,5 %

La distillation du liquide a fourni :

Eau	5 g. soit	0,5 %
Fraction 30-200°	20 g. »	2,0 %
Résidu éb. > 200°	430 g. »	43,0 %
	455 g.	45,5 %

Troisième passage : Les 430 g. d'huile éb. > 200° obtenus dans l'opération précédente ont été repassés une troisième fois sur le catalyseur et ont donné :

Gaz : 25 l., de poids spécifique 0,98.	25 g. soit	2,5 %
Liquide	375 g. »	37,5 %
Charbon et pertes	30 g. »	3,0 %
	430 g.	43,0 %

La distillation du liquide a fourni :

Fraction éb. 30-200°	10 g. soit 1 %
Fraction éb. > 200°	365 g. » 36,5 %
	375 g. 37,5 %

Bilan :

1.000 g. de colophane ont donné, par deux passages sur OsAl_2 à 500°, les résultats suivants rapportés à la colophane initiale :

Gaz : 254 + 41 + 25 =	320 l. ou
284,5 + 39 + 25 =	348,5 g. soit 34,85 %
Eau	21,0 g. » 2,1 %
Fraction 30-200°	
161 + 20 + 10 =	191,0 g. » 19,1 %
Huile éb. > 200°	365,0 g. » 36,5 %
Charbon et pertes ..	74,5 g. » 7,45 %
	1.000 g. 100,0 %

Composition des gaz :

	1 ^{er} passage	2 ^e passage
CO_2	15,0 %	6,0 %
$\text{C}_n \text{H}_{2n}$	16,2 %	15,3 %
CO	8,0 %	8,0 %
H_2	14,4 %	15,8 %
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$	46,4 %	54,9 %
	100,0 %	100,0 %

« Ethane » dans les gaz

$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$	4 %	4 %
------------------------------	-----	-----

Formule moyenne des gaz

$\text{C}_n \text{H}_{2n}$	$\text{C}_{2,6}$
----------------------------	------------------

Analyse de la fraction 30-200° :

I. A. = 7,6
Acides = 12 % (de l'essence).

Essence neutre :

d_4^{20} = 0,851
 n_D^{20} = 1,488
Pouvoir rotatoire .. = 0
I. Br. = 73

Recherche des aldéhydes : résultat négatif.

Ethyléniques 49,3 %
Aromatiques 50,7 %
Saturés 0,0 %

Recherche des hydrocarbures solides dans les fractions $éb. > 200^\circ$.

En continuant la distillation au delà de 200° , nous n'avons pas rencontré de produits se solidifiant à la température ordinaire. Les trois passages à 500° avec les débits de 110 et 135 g/h. n'ont pas suffi, probablement, pour produire une déshydrogénation et un craquage suffisants :

Essai à 600° sur silicagel.

Colophane : 1.000 g.
Catalyseur : Silicagel, environ 150 g., disposé à l'intérieur du tube.
Température : 600° .
Débit de la colophane fondue : 110 g/h.
Débit des gaz : 41 l/h.

Premier passage. — On a obtenu les résultats suivants rapportés à la colophane :

Gaz : 370 l. (p. s. 0,99)	366 g. soit	36,6 %
Liquide	595 g. »	59,5 %
Charbon et pertes	39 g. »	3,9 %
1.000 g.		100,0 %

La distillation du liquide a fourni :

Eau	35 g. soit	3,5 %
Fraction 30-200°	135 g. »	13,5 %
Fraction éb. > 200°	425 g. »	42,5 %
595 g.		59,5 %

Deuxième passage. — Les 425 g. de résidu éb. > 200° ont été repassés dans les mêmes conditions, avec un débit de 135 g/h. On a obtenu :

Gaz: 52 l., de poids spécifique 1,0. 52 g. soit	5,2 %
Liquide	344 g. » 34,4 %
Charbon et pertes	29 g. » 2,9 %
	425 g. 42,5 %

La distillation du liquide a fourni :

Eau	4 g. soit	0,4 %
Fraction 30-200°	25 g. »	2,5 %
Fraction éb. > 200°	310 g. »	31,0 %
339 g.		33,9 %

Troisième passage. — Les 310 g. ont été repassés une troisième fois et ont fourni :

Gaz: 15 l., de poids spécifique 1,0.	15 g.	soit	1,5 %
Liquide	275 g.	»	27,5 %
Charbon et pertes	20 g.	»	2,0 %
	310 g.		31,0 %

La distillation du liquide a fourni :

Fraction 30-200°	18 g.	soit	1,8 %
Fraction éb. > 200°	257 g.	»	25,7 %

Bilan :

1.000 g. de colophane ont donné, par trois passages sur du silicagel à 600°, les résultats suivants, rapportés à la colophane initiale :

Gaz :	370+52+15= 437 l. ou		
	366+52+15= 433 g. soit 43,3 %		
Eau 35+4	39 g.	»	3,9 %
Fraction 30-200°			
	135+25+18= 178 g. » 17,8 %		
Fraction éb. > 200° ..	257 g.	»	25,7 %
Charbon et pertes ..	93 g.	»	9,3 %
	1.000 g.		100,0 %

Composition des gaz :

	1 ^{er} passage	2 ^e passage
CO ₂	11,6 %	4,3 %
C _n H _{2n}	15,4 %	13,2 %
CO	5,0 %	9,0 %
H ₂	18,0 %	17,3 %
C _n H _{2n+2}	50 %	56,2 %
	100,0 %	100,0 %

« Éthane » dans les gaz



3 %

2 %

Formule moyenne des gaz



$C_{2,5}$

Acétylène

néant

néant

Analyse de la fraction 30-200° :

I. A. = 1,6

Acides = 3,7 (rapporté à la fraction 30-200°)

Essence neutre :

d_{4}^{20} = 0,873

n_D^{20} = 1,504

Pouvoir rotatoire .. = 0

I. Br = 49

Recherche des aldéhydes : résultat négatif.

Ethyléniques 39,2 %

Aromatiques 60,8 %

Saturés 0,0 %

Recherche des hydrocarbures solides dans les fractions éb. > 200° :

La distillation du résidu après 200° ne fournit pas de produits solides.

151 151 1

Les résultats obtenus dans ces divers essais peuvent être résumés dans le tableau 3 ci-dessous, où on a indiqué en outre le volume d'hydrogène à partir de 1.000 g. de colophane, par 2 ou 3 passages sur le catalyseur, de même que le volume des gaz éthyléniques $C_n H_{2n}$

TABLEAU N° 3

CONDITIONS DE L'ESSAI	% de colophane transformée en :					Essence 30° — 200°					fractions éb > 200°				
	Gaz	Eau	Essence 30°-200°	Huiles éb. > 200°	Litres de H ₂ produits par 100 g de colophane	Litres de gaz H ₂ produits par 100 g de colophane	D ₂₀	n _D ²⁰	l. Br.	Ethyliéniques %	Aromatiques %	Naphtalène	Phénanthrène	Anthracène	Réteine
500° sur Cu débit : 125 g/h..	28,5	2,8	17,2	41,0	63,5	35,6	0,838	1,485	91,6	60,0	40,0	néant	traces	traces	51 g. env.
500° sur Cu débit : 150 g/h..	34,7	1,4	15,7	32,3	121,7	31,7									
500° sur Cu débit : 250 g/h..	31,0	1,3	13,8	40,0	55,1	42,7									
600° sur Cu débit : 200 g/h..	38,5	0,7	22,5	21,6	46,4	52,6	0,839	1,489	74,3	45,6	54,4	très peu	15 g. env.	très peu	très peu
100° sur Cu débit : 110 g/h..	52,0	2,0	11,5	28,0	147,0	66,0	0,875	1,506	30,4	24,0	76,0	25 g. env.	15 g. env.	15 g. env.	néant
700° sur Cu débit : 400 g/h..	36,5	0,6	19,0	28,0	82,0	49,0									
500° sur OsAl ₂ débit : 110 g/h..	34,8	2,1	19,1	36,5	43,2	47,4	0,851	1,488	73,0	49,3	50,7	pas d'hydrocarbures solides			
600° sur OsAl ₂ débit : 112 g/h..	43,0	1,1	18,2	25,0	63,0	70,6	0,867	1,535	57,5	41,6	58,4	très peu	10 g. env.	traces	traces
600° sur silicagel débit : 110 g/h..	43,3	3,9	17,8	25,7	75,6	63,8	0,873	1,504	49,0	39,2	60,8	pas d'hydrocarbures solides			

CHAPITRE IV

RESUME ET INTERPRETATION DES RESULTATS DU CRACKING DE LA COLOPHANE

Ainsi que nous venons de le voir, le cracking de la colophane donne, à côté d'un faible pourcentage d'eau et d'acides organiques, trois catégories de produits : des gaz, une essence distillant entre 30° et 200° et des huiles distillant au-dessus de 200°.

Les proportions de ces produits varient avec les conditions du cracking : température, catalyseur, débit de la colophane fondue, comme l'indique le tableau n° 3.

Gaz. — La proportion de colophane transformée en gaz augmente fortement avec la température, passant par exemple de 28,5 % à 500° sur cuivre, à 52 % à 700° sur le même catalyseur, avec des débits de colophane fondue sensiblement égaux. La nature du catalyseur semble avoir moins d'influence.

La composition des gaz dépend aussi des conditions du cracking; ainsi, pour les carbures saturés gazeux qui forment, en moyenne, 50 % des gaz, leur teneur en homologues supérieurs du méthane diminue quand la température s'élève; à 700° ils sont constitués presque uniquement de méthane.

Nous avons indiqué dans le tableau n° 3 le volume d'hydrogène et le volume d'éthyléniques gazeux obtenus à partir de 1.000 g. de colophane.

Le volume d'hydrogène, qui indique l'importance des réactions de déshydrogénation, augmente avec la température; mais, dans le cas du cuivre, il dépend aussi beaucoup de l'activité de ce catalyseur.

Le volume des éthyléniques gazeux qui constituent en moyenne 15 % des gaz, est intéressant à connaître car on sait qu'il est possible de les polymériser en hydrocarbures liquides (10); leur volume augmente également avec la température.

Essence Eb : 30°-200°

Le pourcentage de cette fraction par rapport à la colophane initiale, varie aussi avec les conditions du cracking.

Sur un même catalyseur, le cracking de la colophane est d'autant plus profond que la température est plus élevée, et, pour une même température, que la vitesse de circulation des produits dans le tube de cracking est plus faible.

Mais ces conditions ne correspondent pas au meilleur rendement en fraction légère, distillant entre 30° et 200°.

En effet, dès le premier passage, on obtient plus

(10). Entr'autres nombreuses références sur cette question, voir :

— A. MAILHE et RENAUDIE : Transformation des butylènes en hydrocarbures liquides. *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.*, 1931, p. 79 et 315.

— EGLOFF : *Petroleum - Times* du 24 octobre 1936.

— V. N. IPATIEFF et R.-E. SCHAAD. *Ind. Eng. Chem.*, 1938, t. 30, p. 596.

— et le très intéressant mémoire de Ch. BERTHELOT : Les réactions de polymérisation appliquées à la préparation des supercarburants et des superlubrifiants. Orientation des tendances. *Chimie et Industrie*, mai 1938, vol. 39, p. 835.

de gaz et moins de liquides condensés que dans le cas d'une température plus basse ou d'un débit plus grand. Les liquides condensés sont un peu plus riches en essence 30°-200°, mais les fractions distillant au-dessus de 200°, repassées dans le tube de cracking, ne fournissent plus qu'une faible proportion d'essence légère.

Le rendement le plus élevé en essence 30°-200° est obtenu vers 600°, avec une vitesse de circulation assez rapide et en renvoyant plusieurs fois dans le tube de cracking les fractions lourdes, séparées de l'essence légère, après chaque passage, par distillation.

C'est ainsi que nous avons obtenu un rendement de 22,5 % en essence 30°-200° sur Cu à 600°, avec un débit de colophane fondue de 200 g/h, en faisant repasser à deux reprises successives, les fractions lourdes sur le catalyseur.

A 700°, sur le même catalyseur, avec un débit de 110 g/h, la proportion d'essence 30°-200° n'a été que de 11,5 %, tandis qu'avec un débit de 400 g/h et trois passages successifs dans le tube de cracking, cette proportion s'est élevée à 19 %.

Il est certain qu'un appareil industriel permettant de réaliser de façon continue le desessencierement des produits craqués et une circulation rapide des produits lourds dans des tubes de cracking, permettrait d'obtenir des rendements plus élevés.

Comme nous l'avons montré, l'essence 30°-200° est un mélange de carbures aromatiques (benzène et homologues) et de carbures hydroaromatiques non saturés. Les proportions respectives de ces deux groupes d'hydrocarbures varient avec les conditions du cracking; la proportion des carbures aromatiques augmente lorsque la température

s'élève, passant par exemple de 40 % à 500° sur cuivre, à 76 % à 700°, sur le même catalyseur, et avec des débits sensiblement égaux. On doit admettre que ces aromatiques se forment par déshydrogénéation des hydroaromatiques correspondants. Nous avons déjà vu la possibilité de cette déshydrogénation.

Fractions distillant au-dessus de 200°.

A partir de ces fractions, distillant entre 200° et 400°, nous avons obtenu des hydrocarbures solides : naphthalène, phénanthrène, anthracène et rétène.

Ainsi que nous l'avons indiqué dans le chapitre II de la 3^e partie, les fractions huileuses accompagnant le naphthalène peuvent être déshydrogénées en naphthalène, ce qui prouve qu'elles sont constituées par des hydrures de ce carbure.

Il est probable que les autres fractions huileuses sont aussi des mélanges d'hydrures de phénanthrène, d'anthracène et de rétène et de leurs homologues.

Nous avons vu également, dans le même chapitre, que la proportion de produits solides obtenus est d'autant plus grande que la température est plus élevée, le débit plus faible et l'activité déshydrogénante du catalyseur plus grande.

Les essais indiqués dans le chapitre III et résumés dans le tableau n° 3 nous ont permis de préciser les variations des proportions relatives des hydrocarbures solides ci-dessus avec les conditions expérimentales.

Des produits provenant du cracking sur cuivre, à 500°, nous avons isolé principalement du rétène. Dans les produits craqués sur le même catalyseur,

à 600°, nous n'avons plus rencontré, au contraire, que des traces de rétène; le phénanthrène dominait; le naphthalène et l'anthracène n'existaient qu'en très faible quantité. Enfin, dans les produits obtenus à 700°, le rétène n'était plus décelable et, à côté du phénanthrène, se trouvaient de fortes proportions de naphthalène et d'anthracène.

Nous pensons pouvoir interpréter comme suit la formation des différents hydrocarbures obtenus par cracking de la colophane.

Les acides résiniques dont le mélange constitue la colophane étant des acides méthyl-octohydrorétène-carboniques, leur décarboxylation, leur déshydrogénation plus ou moins avancée et la scission de leurs chaînes latérales expliquent la formation du rétène, du phénanthrène, de leurs hydrures et homologues, qui conservent tous le même noyau.

La rupture du noyau hydro-phénanthrénique conduit à des carbures hydroaromatiques, dont la déshydrogénation donne des carbures aromatiques: benzène et homologues.

Le naphthalène et l'anthracène, qui ne s'observent que dans les produits craqués à haute température, se forment par « synthèse pyrogénée » (11) à partir des aromatiques et des éthyléniques préalablement formés par cracking.

Les produits obtenus dans le cracking de la colophane résultent donc de réactions de cracking proprement dites, de réactions de déshydrogénation et de réactions de condensation pyrogénées.

(11) Rappelons à ce sujet que BERTHELOT a obtenu de l'anthracène en faisant passer du rétène dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Ann. Ch. et Phys. (4) 1867, t. 12, p. 141, et *Les Carbures d'hydrogène*, t. 2, p. 58.

QUATRIEME PARTIE

CRACKING DES HUILES DE RÉSINE

I. — CONSTITUTION DES HUILES DE RESINE

Nous avons effectué aussi quelques essais de cracking des huiles de résine.

Les huiles de résine sont obtenues par distillation sèche de la colophane, qui subit vers 350° un cracking partiel en donnant naissance à 5 à 7 % de gaz, 6 à 8 % d'un liquide volatil appelé « essence vive » et constitué par des acides, des aldéhydes et des hydrocarbures aromatiques et hydroaromatiques (1), 78 % environ d'huiles de résine distillant entre 250 et 360° , enfin 10 à 11 % de coke qui reste dans la cornue de distillation (2).

Les huiles de résine, dont la composition n'est pas encore entièrement connue, sont constituées principalement d'hydrocarbures de la famille du rétène : *abiétène* $C_{19}H_{30}$ provenant d'une simple décarboxylation des acides résiniques en $C_{20}H_{30}O_2$, et surtout *hydrures de rétène*, principalement octo-

(1) Sur la composition de l'« essence vive de résine », voir A. RENARD, *Ann. Ch. Phys.* (6), 1884, t. 1, p. 223 et KELBE, *Ber.* 1881, t. 14, p. 1240. (Identification du méthyl-1 butyl-3 benzène et du ter-butyl-3 benzène).

(2) Pour l'industrie des huiles de résine et leur constitution, voir M. VÈZES et G. DUPONT, *Résines et Térébenthines*, Encyclopédie Baillière, 1924.

hydrure $C_{15}H_{26}$ (2). Certaines huiles de résine, les huiles dites « fortes », contiennent en outre de l'acide abiétique et de l'acide pyroabiétique provenant de l'isomérisation par la chaleur du premier; leur proportion est indiquée par l'indice d'acide de ces huiles.

L'huile que nous avons utilisée était une huile « blonde » commerciale, passant à la distillation entre 305 et 340° et ayant comme constantes : $d_4^{15} = 0,981$, I. A. = $0,37$.

II. — RESULTATS OBTENUS

Essai à 450° sur Cu

Huile de résine : 1.000 g.

Catalyseur : Rouleau de toile de Cu, oxydé par un courant d'oxygène à 500° , puis réduit à 350° par un courant d'hydrogène.

Température : 450° .

Débit de l'huile : $35-40$ g/h.

Premier passage. — Après un premier passage, nous avons obtenu les produits suivants :

Gaz : 180 l. (p. s. : $0,98$)	175 g. soit $17,5$ %
Liquide	788 g. » $78,8$ %
Charbon et pertes	37 g. » $3,7$ %
	1.000 g. $100,0$ %

La distillation du liquide a fourni 92 g. d'essence passant entre 30 et 200°, soit, rapporté aux 1.000 g. d'huile, 9,2 %.

Deuxième passage. — Le liquide restant après enlèvement de la fraction 30-200°, est repassé à nouveau sur le catalyseur régénéré; les produits suivants ont été obtenus :

Gaz: 92 l., de poids spécifique 1,03. 95 g. soit 9,5 %	
Liquide	405 g. » 40,5 %
Charbon et pertes	150 g. » 15 %
	550 g. 55,0 %

La distillation du liquide a fourni encore 20 g. de la fraction passant entre 30 et 200°, soit 2 %.

Bilan :

Les 1.000 g. d'huile de résine ont donné, par deux passages sur Cu à 450° et avec un débit de 35-40 g/, les résultats suivants rapportés à l'huile initiale :

Gaz :	180+92= 272 l., ou	
	175+95= 270 g. soit 27 %	
Fraction 30-200° :		
	92+20= 112 g. »	11,2 %
Fraction éb. > 200°. 380 g. »		38,0 %
Coke, environ 150 g. »		15,0 %
Charbon et pertes. 88 g. »		8,8 %
	1.000 g.	100,0 %

Composition des gaz :

	1 ^{er} passage		2 ^e passage	
	Gaz condensé dans l'air liquide: 140 l.	Gaz non cond. d l'air liquide: 40 l.	Gaz condensé dans l'air liquide	Gaz non cond. d. l'air liquide
CO	0,6 %	3 %	1,2 %	1,5 %
C _n H _{2n}	15,8 %		7,6 %	
H ₂		76 %		65,0 %
CH ₄	66,5 %	21 %	88,0 %	33,0 %
« Ethane » ..	16,0 %		3,0 %	
	98,9 %	100 %	99,8 %	99,5 %

OBSERVATION. — On remarquera l'absence de CO₂ dans les gaz provenant du cracking de l'huile de résine.

Essai à 550° sur Cu.

Huile de résine : 1.000 g.

Catalyseur : Rouleau de toile de Cu, oxydé par un courant d'oxygène à 600°, puis réduit par un courant d'hydrogène à 350°.

Température : 550°.

Débit de l'huile : 30-35 g/h.

Produits obtenus :

Gaz : 220 l. (p. s. : 0,92)	202 g. soit	20,2 %
Liquide	733 g. »	73,3 %
Charbons et pertes	65 g. »	6,5 %
	1.000 g.	100,0 %

La distillation du liquide a fourni 70 g. de produits passant entre 30 et 200°, soit 7 %.

Composition des gaz :

	Condensable dans l'air liquide; 162 l	Non cond. dans l'air liquide; 581.
CO	0,5 %	5 %
C _n H _{2n}	17,0 %	
H ₂		72 %
CH ₄	64,2 %	23 %
« Ethane »	18,2 %	
	99,9 %	100 %

Essai à 700° sur Cu

Huile de résine : 1.000 g.

Catalyseur : Toile de Cu oxydé puis réduit à 350°
par l'hydrogène.

Température : 700°.

Débit : 35-40 g/h.

Produits obtenus :

Gaz: 530 l. de poids spécif. 0,78. 410 g. soit 41 %

Liquide 512 g. » 51,2 %

Charbon et pertes 78 g. » 7,8 %

1.000 g. 100,0 %

La distillation du liquide a fourni 49 g. d'essence jusqu'à 200°, soit 4,9 %.

Composition des gaz :

	356 l.	174 l.
CO	0,0 %	1,5 %
C _n H _{2n}	9,5 %	
H ₂		85,0 %
CH ₄	86,5 %	13,3 %
« Ethane »	3,7 %	
	99,7 %	99,8 %

On remarquera dans cet essai à 700° la grande quantité d'hydrogène dégagé et le faible pourcentage en fraction 30-200° (4,9 %). Il s'est formé beaucoup de charbon dans le tube de cracking. En continuant la distillation au delà de 200°, nous avons constaté que presque toutes les fractions se solidifiaient par refroidissement. A 700° et avec un faible débit, (35-40 g/h), sur Cu, nous avons obtenu, à partir de 1.000 g. d'huile de résine, environ 200 g. de produits solides bruts, où nous avons pu identifier le naphthalène, le phénanthrène et l'anthracène.

Essai à 500° sur Cuivre-Alumine.

Huile de résine : 1.000 g.

Catalyseur : préparé en précipitant ensemble par la soude, les hydroxydes $(HO)_2Cu$ et $(HO)_3Al$ d'une solution de sulfate de cuivre et de sulfate d'aluminium en quantités égales. Le précipité, lavé à froid et séché, est réduit par un courant d'hydrogène à 300° (3).

Température : 500-525°.

Débit : 35 g/h.

Premier passage. — On a obtenu les produits suivants :

Gaz:	266 l. de poids spécifique 0,98.	260 g. soit 26 %
Liquide		630 g. » 63 %
Charbon et pertes		110 g. » 11 %
		1.000 g. 100 %

(3) Nous rappelons qu'un catalyseur analogue, cuivre-alumine, a été utilisé avec succès par A. MAILHE, pour le cracking des huiles végétales.

La distillation du liquide nous a fourni 135 g. d'essence passant entre 30 et 200°, soit 13,5 %.

Deuxième passage. — Le liquide restant après enlèvement de la fraction 30-200°, a été repassé une deuxième fois sur le catalyseur.

Dans ce deuxième passage, on n'a obtenu que 20 l. de gaz et presque pas de fraction 30-200°. La distillation du produit bouillant au-dessus de 200°, a donné vers 320°, une fraction se solidifiant par refroidissement et dont les cristaux étaient du phénanthrène.

Bilan :

Les résultats obtenus sont rapportés à l'huile de résine initiale :

Gaz :	266 + 20 = 286 l. ou	
	260 + 20 = 280 g. soit 28 %	
Fraction 30-200° :		
	135 + 0 = 135 g. » 13,5 %	
Fraction éb. > 200°..	480 g. » 48,0 %	
Charbon et pertes ..	105 g. » 10,5 %	
	1.000 g.	100,0 %

Composition des gaz :

CO ₂	2,8 %
C _n H _{2n}	7,0 %
CO	4,4 %
H ₂	29,6 %
C _n H _{2n+2}	55,4 %
	99,2 %

III. — INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

L'huile de résine, ayant conservé le même squelette que les acides résiniques de la colophane, on pouvait s'attendre à ce que son cracking fournisse qualitativement les mêmes produits. Nous avons obtenu des gaz et des fractions 30-200° tout à fait semblables à ceux obtenus dans le cracking de la colophane. Mais la proportion de produits légers est ici plus faible, ce qui s'explique par le fait que l'huile de résine est elle-même un produit de craquage partiel de la colophane qui a fourni déjà 6 à 8 % d'essence vive.

Le mécanisme du cracking de l'huile de résine doit être identique à celui du cracking de la colophane. Une température élevée et un faible débit produisent beaucoup de gaz, riches en H_2 , au détriment de la fraction 30-200°. Il se forme, dans ce cas, les hydrocarbures solides mentionnés ci-dessus et le cracking est accompagné d'une formation abondante de charbon.

IV. — NOTE SUR LA COMPOSITION DES « GAZ DE RESINE »

Au début de notre travail, nous avons étudié la distillation sèche de la colophane, seule ou en présence de catalyseurs. Nous ne reproduisons ici que les résultats concernant la composition des gaz dégagés au cours de cette distillation.

La composition du gaz total dégagé pendant la

distillation de la colophane à la pression ordinaire est la suivante :

CO ₂	27,5 %
C _n H _{2n}	3,1 %
O ₂	0,4 %
CO	31,0 %
H ₂	14,0 %
C _n H _{2n+2}	24,0 %
	100,0 %

Nous avons étudié, d'autre part, la composition des gaz qui se dégagent à des phases différentes de la distillation :

1° Pendant la distillation de l'essence vive de résine, la température des vapeurs passant de 100 à 180° et celle de la colophane fondue étant de 310°; (Phase I).

2° Pendant la distillation de la fraction d'huile de résine « blonde trouble »; la température des vapeurs étant de 250°-280° et celle de la colophane de 320 à 375°; (Phase II).

3° Pendant le passage de la fraction d'huile de résine « blonde de cœur » correspondant aux températures de 335° (palier) pour les vapeurs et de 380° pour la masse fondue. (Phase III).

Les résultats de nos analyses sont les suivants :

Phases :	I	II	III
CO ₂	55 %	18,4 %	18,0 %
C _n H _{2n}	2,1 %	3,8 %	2,5 %
O ₂	1,0 %	1,4 %	1,2 %
CO	6,4 %	38,8 %	48,6 %
H ₂	25,0 %	14,0 %	4,2 %
C _n H _{2n+2}	10,0 %	23,6 %	25,5 %
	100,0 %	100,0 %	100,0 %
« Ethane » dans les			
C _n H _{2n+2}	0,8 %	9,3 %	3,0 %

CINQUIEME PARTIE

CONCLUSIONS

Nous avons étudié le cracking de la colophane et des huiles de résine en *phase vapeur*, sur divers catalyseurs : cuivre, alumine, silicagel, à des températures comprises entre 500° et 700°, dans le but d'obtenir des hydrocarbures susceptibles d'être utilisés comme carburants ou pour la nitration.

Nous avons obtenu des gaz, une essence légère distillant entre 30° et 200° et des huiles distillant au-dessus de 200° et avons étudié la composition de chacun de ces produits et la variation de leurs proportions relatives avec les conditions du cracking : température, débit de la colophane fondue, catalyseur.

Nous avons constaté ainsi que, avec nos appareils, le rendement maximum en essence légère, produit le plus intéressant, est atteint sur cuivre, à 600°, avec un débit de colophane fondue de 200 g/h. Ce rendement est de 22,5 % du poids de la colophane.

L'essence 30°-200° formée dans ces conditions, a une densité $d = 0,840$. Elle est constituée d'un mélange de 55 % de carbures aromatiques (benzène, toluène, xylènes, cumène, pseudocumène, cy-

mène) et de 45 % de carbures hydroaromatiques non saturés.

Son pouvoir calorifique est d'environ 10.400 calories et la détermination de son indice d'octane, effectuée sur trois échantillons différents a donné les valeurs 118, 133 et 142.

D'après ces caractéristiques, cette essence peut donc être utilisée comme carburant. Mais son *indice d'octane très élevé*, qui constitue une *particularité digne d'attention* permet d'envisager principalement son addition aux essences ordinaires pour augmenter leur indice d'octane et par conséquent leur pouvoir antidétonant.

On sait que les besoins de l'aéronautique posent actuellement, de façon impérieuse, le problème des carburants à 100 d'indice d'octane.

Pour relever l'indice d'octane des essences de distillation et de cracking, l'industrie du pétrole a recours à l'adjonction à ces essences, soit de corps antidétonants (plomb tétraéthyle, alcool, benzol, etc.), soit de carburants d'addition doués d'un indice d'octane élevé (iso-octane, oxyde d'isopropyle, essence enrichie thermiquement en carbures aromatiques, etc... (1).

L'essence du cracking de la colophane peut constituer un de ces carburants d'addition à haut indice d'octane.

Si les carbures hydroaromatiques non saturés qu'elle contient constituaient un écueil, par suite des gommes potentielles qu'ils peuvent représenter, nous avons vu qu'il serait possible de l'éviter en les déshydrogénant en aromatiques.

(1) Voir Ch. BERTHELOT, loc. cit. p. 20,

A un autre point de vue, l'essence de cracking de la colophane peut fournir en temps de guerre, un appoint de carbures aromatiques nitrables.

Les gaz de cracking et les huiles distillant au-dessus de 200° n'offrent pas de possibilités d'utilisation aussi intéressantes.

Les gaz, mélanges de CO_2 , CO , H_2 , $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ et $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ représentent dans les conditions de cracking ci-dessus, 38,5 % de la colophane.

Leur pouvoir calorifique est de 7.400 calories au m^3 . Ils pourraient être brûlés dans les fours de cracking où, suivant la tendance actuelle, leurs hydrocarbures pourraient être transformés par pyrolyse catalytique en essences de polymérisation (1).

A l'exception de celle du *naphtalène* qui peut être intéressant pour la nitration, la formation des hydrocarbures solides (*rétène*, *phénanthrène*, *anthracène*) que nous avons isolés des huiles distillant au-dessus de 200° , ne semble présenter qu'un intérêt scientifique.

La proportion de colophane que nous avons pu transformer en essence légère, soit 22,5 %, est évidemment assez faible; mais il faut considérer que ce rendement a été obtenu avec un appareil de laboratoire. Il est certain qu'il serait considérablement augmenté avec un appareil de craking industriel, permettant une circulation continue et rapide de produits lourds après désessenciement et nous souhaitons que cette expérience soit faite.

Enfin la production d'essence légère, riches en hydrocarbures aromatiques, pourrait être augmen-

tée en craquant, non plus de la colophane, mais la *gemme*, dont l'essence de térébenthine, qui s'y trouve dans la proportion moyenne de 20 %, peut être transformée par cracking en une essence légère constituée principalement d'aromatiques, comme l'ont montré divers auteurs, et en particulier A. MAILHE, ainsi que nous l'avons rappelé dans la bibliographie.

L'intérêt de la transformation de la colophane — et de la gemme — en une essence qui peut fournir un *appoint de carburant à indice d'octane élevé* ou de *carbures nitrables* semble limité à des conditions économiques exceptionnelles, en particulier au temps de guerre.

En période de paix, elle pourrait cependant présenter également un certain intérêt, si, un jour, la production de la gemme en France (qui est par an d'environ 100.000 tonnes) se trouvait supérieure aux possibilités du marché de l'essence de térébenthine et des colophanes.

Au cours de nos recherches, nous avons étudié les diverses méthodes d'analyse des mélanges d'hydrocarbures et avons apporté une contribution personnelle : au dosage des éthyléniques au moyen de l'acétate mercurique; à la détermination des indices de brome des essences de cracking; à la séparation anthracène-rétène par cristallisation fractionnée de leurs picrates. Nous avons montré en outre que l'on peut caractériser des traces d'anthracène dans un mélange d'hydrocarbures solides, par la coloration rouge de son picrate et avons calculé la dispersion spécifique des

carbures dihydro-aromatiques à l'aide des données trouvées dans la littérature.

Enfin dans une note, nous avons donné la composition du « gaz de résine » aux différentes phases de la distillation sèche de la colophane.

Vu, bon à imprimer.
Bordeaux, le 12 juin 1938.

Le Rapporteur,
G. BRUS.

Vu et approuvé,
Bordeaux, le 13 juin 1938.

Le Doyen,
J. CHAINE.

Vu et permis d'imprimer.
Bordeaux, le 14 juin 1938.

Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHER.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	Pages 9
--------------------	------------

PREMIERE PARTIE

GENERALITES

CHAPITRE I ^{er} : <i>Historique</i>	13
CHAPITRE II : <i>Principes généraux du Cracking</i>	19
1. Réaction primaire des hydrocarbures acycliques saturés	21
2. Réaction primaire des hydrocarbures acy- cliques non-saturés	23
3. Réaction primaire des hydrocarbures cy- claniques	23
4. Réaction primaire des hydrocarbures aro- matiques	24
5. Cracking des hydrocarbures polycycliques	25
CHAPITRE III : <i>Composition de la Colophane</i> :	28

DEUXIEME PARTIE

ETUDE CRITIQUE DES METHODES D'ANALYSE DES MELANGES D'HYDROCARBURES

But de cette étude	35
CHAPITRE I ^{er} : <i>Analyse des gaz</i>	37
CHAPITRE II: <i>Méthodes physiques d'analyse d'une essence</i> :	
1. Solubilité	44
2. Température critique de dissolution	46

3. Densité	49
4. Indice de réfraction	51
5. Dispersion spécifique de réfraction (Méthode de Darinois)	51
6. Examen spectrographique	53
7. Polarisation rotatoire magnétique	54
8. Pouvoir inducteur spécifique	55
9. Méthode de AUBERT et R. MOUTTE	55
10. Travaux de R. LAUTÉ.....	56

CHAPITRE III : *Méthodes chimiques d'analyse d'une essence :*

A) DÉTERMINATION DE LA NON-SATURATION.

1. Indices de Brome et d'Iode	57
2. Indice de sulfocyanogène	63

B) DOSAGE DES DIVERS GROUPES D'HYDROCARBURES

I. — *Dosage des hydrocarbures éthyléniques*

1. Calcul du pourcentage des éthyléniques à partir de l'indice de brome ou d'iode..	64
2. Absorption des éthyléniques par l'acide sulfurique	65
3. Dosage des éthyléniques au moyen de l'acétate mercurique	71
4. Dosage des éthyléniques au moyen de l'ozone	77
5. Dosage des éthyléniques par le chlorure de soufre	78

II. — *Dosage des hydrocarbures aromatiques*

1. Absorption par les acides sulfuriques fumants et par le mélange sulfo-nitrique	79
2. Méthode aux formolites	80
3. Absorption par l'acide sulfurique à 98,33 % (Méthode de Danaïla)	80

III. — *Dosage des hydrocarbures acycliques saturés et des cyclanes*

81

IV. — *Dosage des diènes*

84

TROISIEME PARTIE

CRACKING DES COLOPHANES

CHAPITRE I ^{er} : <i>Technique</i>	89
1. Appareillage	89
2. Catalyseurs	91
3. Marche d'une opération	93
CHAPITRE II : <i>Résultats du cracking de la colophane sur Cu à 600° :</i>	
I. — Bilan de l'opération	96
II. — Analyse des gaz	98
III. — Analyse de la fraction 30-200° :	
1. Caractéristiques	101
2. Dosage des divers groupes d'hydrocarbures	102
3. Distillation	103
4. Etude des diverses fractions :	
a) Identification de divers hydrocarbures aromatiques	107
b) dosage des hydrocarbures aromatiques	112
c) nature des hydrocarbures non-saturés	113
d) indice d'octane	115
e) pouvoir calorifique	116
IV. — Etude des acides	117
V. — Etude des fractions distillant au-dessus de 200°	121
a) Identification du naphthalène	123
b) Identification de l'anthracène et du phénanthrène	124
c) Identification du rétène	130
d) Sur la quantité d'hydrocarbures solides formés	134
e) Etude des fractions liquides	135
CHAPITRE III : <i>Etude comparative du cracking de la colophane à diverses températures, sur divers catalyseurs</i>	137

CHAPITRE IV : <i>Résumé et Interprétation des résultats du cracking de la colophane</i>	166
---	-----

QUATRIEME PARTIE

CRACKING DES HUILES DE RESINE

I. — Constitution des huiles de résine	171
II. — Résultats obtenus	172
III. — Interprétation des résultats obtenus	178
IV. — Note sur la composition du « gaz de résine »	178

CINQUIEME PARTIE

<i>Conclusions</i>	181
--------------------------	-----

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

**MOMENT ELECTRIQUE ET CONSTITUTION
CHIMIQUE**

